

JAN 3 - 1935

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
KARL SCHEEL

92. BAND. 5. UND 6. HEFT
MIT 73 TEXTFIGUREN
(ABGESCHLOSSEN AM 26. NOVEMBER 1934)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W9, Linkstraße 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Antorkturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstraße 28.

92. Band

Inhalt

5. und 6. Heft

	Seite
H. Auer , Suszeptibilitätsmessungen an Aluminiummischkristallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1934)	283
H. Auer, E. Riedl und H. J. Seemann , Magnetische, elektrische und spektrographische Untersuchungen an Gold-Silberlegierungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1934)	291
Frank Matossi und Helmut Brix , Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. I. Beobachtungen an Flußspat und Kalkspat. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934)	303
Frank Matossi und Heinrich Kindler , Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. II. Beobachtungen an Sulfaten und Glimmern. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934)	312
→ Gregor Wentzel , Zur Frage der Äquivalenz von Lichtquanten und Korpuskel-paaren. (Eingegangen am 15. Oktober 1934)	337
Franz Hlučka , Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt einiger Metalle. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1934)	359
A. Güntherschulze und Hans Betz , Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1934)	367
— Paul Gombás und Th. Neugebauer , Berechnung der Konstanten des HCl-Moleküls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1934)	375
O. Brandt und H. Freund , Einige Versuche in Kundtschen Röhren mit Schallwellen hoher Frequenz. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1934)	385
Hans Schoeneck , Experimentelle Untersuchungen der Schwingungen zylindrischer Einzelkristalle bei hohen elastischen Frequenzen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1934)	390
→ W. Wessel , Über ein klassisches Analogon des Elektronenspins. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1934)	407

Suszeptibilitätsmessungen an Aluminiummischkristallen.

Von **H. Auer** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1934.)

Reines Aluminium sowie Aluminiumlegierungen werden mit einer Gouyschen Waagemethode magnetisch gemessen und bei den Mischkristallen systematische Abweichungen vom Additivitätsgesetz gefunden, die durch eine Beeinflussung der Suszeptibilität nicht nur der Zusatzatome, sondern auch des Grundmetalles selbst in diamagnetischer Richtung zu erklären sind. Der aus der Feldabhängigkeit der Suszeptibilität ermittelte „freie“, ferromagnetische Eisengehalt der Proben wird verglichen mit dem Gesamteisengehalt, der sich aus der spektralanalytischen Untersuchung ermitteln läßt, und es wird auf die Möglichkeiten hingewiesen, die die Verbindung magnetischer und spektralanalytischer Untersuchungen für manche Fragen der Metallkonstitution erwarten läßt.

In einer Untersuchung „Über die Leitfähigkeit von Aluminiummischkristallen“¹⁾ hat W. Fraenkel eine Prüfung der Norburyschen Beziehung durchgeführt, die bekanntlich einen Zusammenhang zwischen der atomaren Widerstandserhöhung in Mischkristallen und dem Abstand des Zusatzelementes vom Grundmetall im periodischen System geben soll. Dieser Untersuchung kommt dadurch besondere Bedeutung zu, daß die Legierungen aus reinstem amerikanischen Aluminium von einem angegebenen Reinheitsgrad von 99,97 erschmolzen waren.

Die uns freundlicherweise zum Teil zur Verfügung gestellten Proben zeigten in ihrem magnetischen Verhalten sowohl bezüglich der Absolutsuszeptibilität als auch in ihrer wechselnden Feldabhängigkeit durch ferromagnetischen Gehalt bemerkenswerte Ergebnisse, deren vorläufige Mitteilung gerechtfertigt erscheint.

I. Versuchsanordnung.

Der für die Suszeptibilitätsmessung benutzten Versuchsanordnung liegt die Gouysche Waagemethode zugrunde. Nach der Gleichung

$$P = \frac{\kappa - \kappa'}{2} (H^2 - H_0^2) \cdot q$$

läßt sich die Differenz der Volumensuszeptibilität κ eines Versuchskörpers und κ' des umgebenden Gases aus der magnetischen Kraft P berechnen, wenn die beiden Enden des Probestabes (vom gleichförmigen Querschnitt q) sich im Felde H und H_0 befinden. Die Meßgenauigkeit wird demnach, abgesehen von der thermischen und mechanischen Konstanz der Apparatur, durch die Wägung und besonders die Feldmessung bedingt.

¹⁾ W. Fraenkel, Metallwirtschaft XII, 159, 1933.

Die untersuchten Metalle hingen als Stäbe von 150 mm Länge und 1,55 mm Durchmesser über ein langes Gehänge an einer Waage von $5 \cdot 10^{-3}$ mg/Sktl. Empfindlichkeit¹⁾. Das untere Ende der Stäbe befand sich in einem homogenen Felde bis maximal 26000 Gauß, das obere Ende war durch mehrfaches, dünnes Eisenrohr magnetisch abgeschirmt. Die auf die Stäbe ausgeübten Kräfte betrugen zwischen 1 und 13 mg, so daß zur Erzielung der vollen Waageempfindlichkeit eine sehr erschütterungsfreie Aufstellung, sowie eine sorgfältige mehrfache Abschirmung magnetischer und thermischer Störungen notwendig war.

Zur genauen Bestimmung der Feldstärke am Ende der Probestäbe konnte jeweils zwischen den Kraftmessungen bei ungeändertem Felde der Meßstab etwas gehoben und genau an die vorige Lage des Stabendes eine kleine ballistische Prüfspule gebracht werden. Die reproduzierbare Genauigkeit des ballistischen Ausschlages betrug etwa $\pm 0,1\%$, da die unvermeidliche zeitliche Änderung der ballistischen Empfindlichkeit (Reduktionsfaktor des Galvanometers, thermische Widerstandsänderung) durch eine Gegeninduktivität kontrolliert wurde, deren Primärstrom gegen ein Normalelement kompensiert war.

Zur Eichung des Feldes stand eine Steighöhenapparatur zur Verfügung, mit der vor einem Jahr eine absolute Suszeptibilitätsmessung des Wassers durchgeführt worden war²⁾. Unter Zugrundelegung des damals ermittelten Wertes für $\chi_w = 0,7218 \cdot 10^{-6}$ (20°) ist für die Feldmessung eine Absolutgenauigkeit von unter 1% einzusetzen.

Die trotz der großen Reinheit des Ausgangsmaterials unvermeidlichen ferromagnetischen Verunreinigungen der Legierungen, die schon in geringster Konzentration die paramagnetische Suszeptibilität empfindlich beeinflussen können, lassen sich bekanntlich durch die Aufnahme der Feldabhängigkeit der Legierungssuszeptibilität eliminieren. Nach der Gleichung $\chi_H = \chi_\infty + \sigma/H$ gibt die für $H = \infty$ extrapolierte Suszeptibilität χ_∞ den reinen paramagnetischen Anteil, während σ , die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Bestandteile pro Gramm, ein Maß für den freien Eisengehalt der Legierungen ist. Als Beispiel der Versuchsauswertung gibt Fig. 1 die Feldabhängigkeitskurven des reinen Aluminium und der Legierungsreihe Al + Mn in der für die Extrapolation auf $H = \infty$ üblichen Form $\chi = f(1/H)$. Die Ab-

¹⁾ Die Waage, die von Institutsmechaniker J. Speidel in Tübingen gebaut ist, leistet diese Empfindlichkeit bei direkter Ablesung des Zeigers im Okularmikrometer mit einer Nullpunktsgenauigkeit von 0,2 Sktl. bei einer Belastung von 20 g, was der beachtlichen Empfindlichkeit von $1:2 \cdot 10^7$ entspricht. —

²⁾ H. Auer, Ann. d. Phys. **18**, 593, 1933.

weichungen der Meßpunkte von den durchgezogenen Geraden betragen durchweg unter $0,5\text{‰}$, so daß eine Extrapolation der Geraden auf $1/H = 0$ und daraus die Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilität mit hinreichender Genauigkeit möglich ist.

II. Ergebnisse.

Der aus der Geraden *b* (Fig. 1, vakuumgeglühtes Aluminium) berechnete Absolutwert der Suszeptibilität für reines Al $\chi = 0,645 \cdot 10^{-6}$ steht in Übereinstimmung mit den bisher bekannten Zahlen ($0,62 \cdot 10^{-6}$ Owen, $0,65 \cdot 10^{-6}$ Honda, $0,58 \cdot 10^{-6}$ Shimizu).

Der relativ hohe Eisen-gehalt des reinen Aluminiums im Ausgangszustand (hart gezogen, *a* in Fig. 1), der sich in der starken Neigung der Geraden ausdrückt, erfuhr durch fünfstündiges Glühen im Vakuum (*b*) in seiner magnetischen Wirksamkeit keine wesentliche Änderung. Inwieweit diese ferromagnetischen Verunreinigungen bereits im geschmolzenen Ausgangsmaterial enthalten oder erst durch den Ziehprozeß eingedrückt worden waren, läßt

sich magnetisch schwer entscheiden, da weder durch intensives Ätzen in Kalilauge und Salpetersäure, noch durch die inneren Strukturänderungen beim Tempern die Ferromagnetisierung wesentlich beeinflußt wurde¹⁾. Jedenfalls spricht auch dieser Befund für eine nur sehr geringe Löslichkeit von Fe in Al im festen Zustand, wie sie auch von Fraenkel aus der geringen Widerstandserhöhung bei systematischen Eisenzugaben vermutet wurde.

Verschiedene Proben des gleichen Materials ergaben bisweilen starke Unterschiede ihrer Ferromagnetisierung, d. h. eine inhomogene Einlagerung

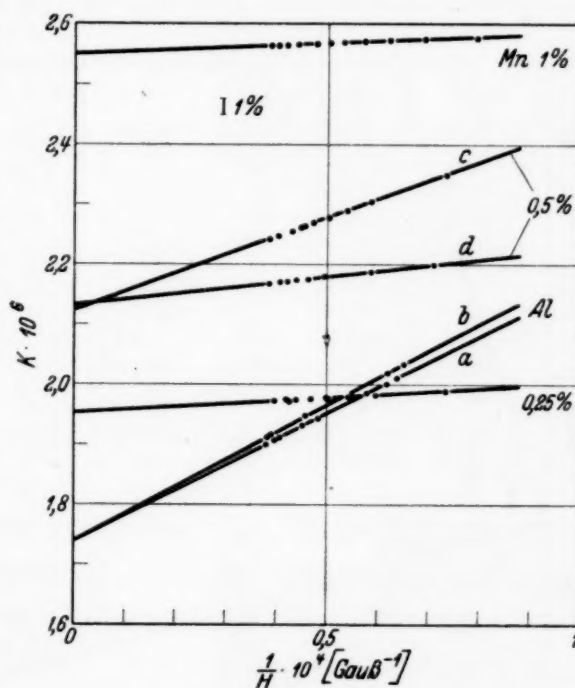


Fig. 1. Feldabhängigkeit der Suszeptibilität von reinem Al (*a* hart gezogen, *b* vakuumgeglüht) und von Al—Mn-Legierungen.

¹⁾ Es sei in diesem Zusammenhang auf ein Ergebnis Shimizus (Sc. Rep. Toh. Univ. **22**, 915, 1933) hingewiesen, der nach dem Glühen von Al ebenfalls keine Änderung der Ferromagnetisierung, im Gegensatz zu meinen Ergebnissen aber eine Erhöhung der paramagnetischen Suszeptibilität erhielt.

der Verunreinigungen, wie die Geraden *c* und *d* der Fig. 1 an verschiedenen Abschnitten des gleichen Ausgangsmaterials Al + 0,5% Mn beweisen (dreifache Änderung des Eisengehaltes!).

Die Auswertung der einzelnen Meßergebnisse ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Nummern der Legierungen, ihr Prozentgehalt sowie die Dichten sind aus der Arbeit Fraenkels übernommen.

Um einen Überblick über die gegenseitige Suszeptibilitätsbeeinflussung von Grundsubstanz und Zusatzelementen zu gewinnen, sind in Fig. 2 als

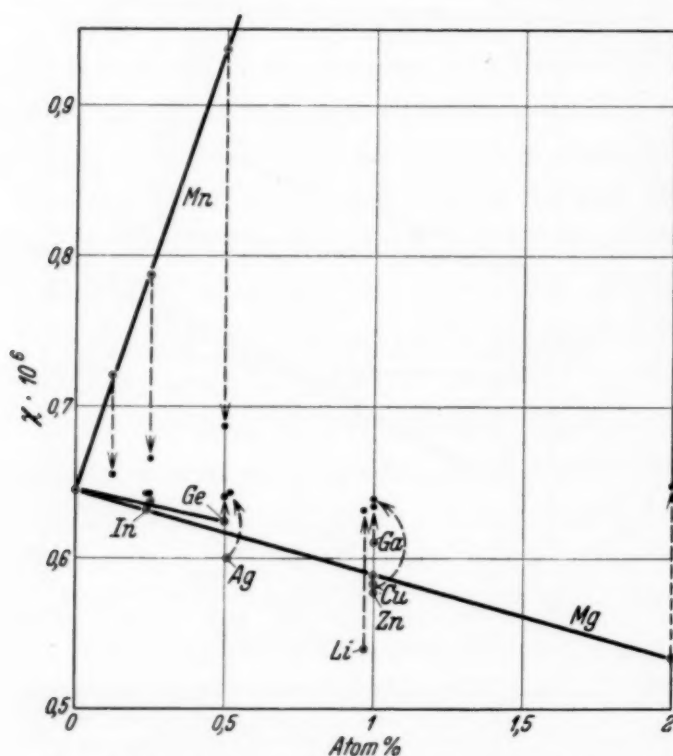


Fig. 2. Massenssuszeptibilität der Aluminiumlegierungen in Abhängigkeit der Atomkonzentration der Zusätze. ○ gemessene Werte, ● aus Additivität berechnet.

Kreise die gemessenen Massenssuszeptibilitäten (Tabelle 1, Spalte 7) der Legierungen in Abhängigkeit der Atomprozente des Zusatzes dargestellt. Bemerkenswert ist dabei, daß in den drei zur Verfügung stehenden Fällen mit Zusatzelementen variabler Konzentration (Mn, Ge, Mg) eine genaue Proportionalität von Konzentration und Suszeptibilität besteht, die bei der Unsicherheit der Legierungsherstellung und der Nachanalysen bei so geringen Zusatzmengen nicht ohne weiteres zu

erwarten war und die Befürchtung einer allgemeinen Beeinträchtigung der Resultate durch fehlerhafte Konzentrationsangaben ausschließt.

Als Vergleich zu diesen beobachteten Werten sind nun in Tabelle 1, Spalte 8 und in Fig. 2 als Punkte die Suszeptibilitätswerte eingetragen, die sich nach dem Additivitätsgesetz unter Zugrundelegung der meist von Owen gemessenen Suszeptibilität der reinen Zusatzelemente berechnen lassen. An diesen Ergebnissen ist ganz besonders auffallend:

1. die gefundenen Suszeptibilitätsänderungen durch die Zusatzelemente sind durchweg um ein Vielfaches, z. B. bei Li zehnfach größer als sich nach der Additivität erwarten läßt;

2. die Richtung der Abweichungen ist nicht einheitlich. Während die Al-Mn-Legierungen wesentlich paramagnetischer sind als den unbeeinflussten Einzelkomponenten entspricht, weisen alle anderen Legierungen eine Verschiebung in diamagnetischer Richtung auf.

Tabelle 1.

Meßreihe	1 Leg. Nr.	2 Zusatz- element	3 Gew.-%	4 Atom-% <i>a</i>	5 Dichte	6 $\chi_{\infty} \cdot 10^6$	7 $\chi_{\infty} \cdot 10^6$ beob.	8 $\chi_{\infty} \cdot 10^6$ berech.	9 $\frac{\Delta \chi}{a} \cdot 10^6$	10 $\sigma \cdot 10^6$
43		Alrein	100	100	2,70	1,742	0,645			1777
86	III ₂	Mn	0,25	0,12	2,705	1,954	0,722	0,656	0,616	163
48	II ₁	Mn	0,5	0,25	2,71	2,135	0,788	0,666	0,572	326
55	II ₂	Mn	1	0,5	2,72	2,550	0,938	0,687	0,586	131
54	II ₈	In	1	0,24	2,72	1,719	0,632	0,643	— 0,052	162
49	II ₃	Ge	0,65	0,25	2,71	1,727	0,637	0,643	— 0,032	94
50	II ₄	Ge	1,30	0,5	2,72	1,698	0,624	0,641	— 0,042	25
81	I ₈	Ga	2,54	1	2,74	1,672	0,610	0,636	— 0,035	211
46	II ₇	Cu	2,32	1	2,75	1,602	0,583	0,638	— 0,062	80
87	III ₁	Ag	2	0,51	2,74	1,643	0,600	0,641	— 0,088	210
85	I ₃	Zn	2,39	1	2,74	1,585	0,579	0,637	— 0,066	403
89	I ₁₀	Li	0,25	0,97	2,67	1,441	0,540	0,634	— 0,104	204
83	I ₅	Mg	0,9	1	2,69	1,577	0,586	0,647	— 0,059	126
82	I ₆	Mg	1,8	2	2,67	1,428	0,535	0,649	— 0,055	223

Die Berechnung der Atomsuszeptibilität der Zusatzelemente durch lineare Extrapolation aus den Legierungen führt dementsprechend zu Werten, die sehr stark von den an den reinen Elementen gemessenen Suszeptibilitäten abweichen. So errechnet sich für Mn als additiver Partner im Al eine Atomsuszeptibilität von $\chi_A = 1600 \cdot 10^{-6}$, während für reines Mn χ_A um $500 \cdot 10^{-6}$ gefunden wird. Diese großen Unterschiede zwischen den Suszeptibilitätswerten am reinen Mn und in fester Lösung finden sich wieder in Ergebnissen von Néel¹⁾ sowie Valentiner und Becker²⁾, die aus Messungen an Mn als verdünnter Zusatz zu Cu und Ag Atomsuszeptibilitäten bis über $13000 \cdot 10^{-6}$ extrapolierten.

Diese Suszeptibilitätsänderungen werden verständlich, wenn man in den Legierungen geringer Konzentration analog den verdünnten flüssigen Lösungen freie, weitgehend ungestörte Atome annimmt gegenüber den durch Wechselwirkung stark beeinflussten Atomen im Gitter der reinen Elemente. Erst die aus diesen hohen Suszeptibilitätswerten in fester, verdünnter Lösung errechneten Atommomente führen zu Magnetonzahlen, die mit den theoretischen Werten befriedigend übereinstimmen³⁾.

¹⁾ M. L. Néel, Journ. de phys. (7) **3**, 160, 1932. — ²⁾ S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **80**, 735, 1933; **82**, 833, 1933. — ³⁾ Vgl. hierzu E. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **18**, 771, 1933.

Nun weisen allerdings die Mn-Momentberechnungen aus den Messungen der Legierungen mit Cu und Ag und aus unseren Messungen mit Al eine beträchtliche Differenz auf. Da die magnetische Messung stets die Summe der Suszeptibilität des Lösungsmittels und des gelösten Zusatzes gibt, kann die Erniedrigung der gemessenen Suszeptibilität des Mn im Al-Mischkristall gegenüber den Werten in Cu und Ag durch zwei Effekte hervorgerufen sein: einerseits eine stärkere Beeinflussung des Mn im Al-Gitter, andererseits eine Änderung der Suszeptibilität des Grundmetalls Al selbst.

Wenn auch aus den bisher vorliegenden magnetischen Messungen eine eindeutige Aufteilung der beiden Wirkungen nicht möglich ist, so müssen jedenfalls auch unsere Ergebnisse an den übrigen Al-Mischkristallen im Sinne des zweiten Effektes gedeutet werden. Die Abweichungen von der Additivität gehen durchweg in diamagnetischer Richtung, und zwar liegt die auf ein Atom-% berechnete Suszeptibilitätsänderung $\Delta\chi/a$ (Spalte 9, Tabelle 1) zwischen $-0,032 \cdot 10^{-6}$ (Ge) und $-0,104 \cdot 10^{-6}$ (Li). Diese Verschiebungen können natürlich nicht allein durch die Änderung der Suszeptibilität der Zusatzatome bewirkt werden, sondern werden im wesentlichen auf die Beeinflussung des Grundmetalls zurückzuführen sein, die auf eine Verlagerung der Suszeptibilität in Richtung des diamagnetischen Al-Ions schließen läßt.

Nun ist gerade bei Al eine starke Abhängigkeit der Löslichkeit in festem Zustand von der Temperatur bekannt. Wenn auch der lineare Konzentrationsgang bei drei Legierungsreihen eine wesentliche Beeinflussung der Effekte durch Überschreitung der Löslichkeitsgrenze nicht wahrscheinlich erscheinen läßt, so hoffen wir doch durch eine Ausdehnung der Untersuchungen auf verschiedene Temperungsbedingungen, wie auch auf die Temperaturabhängigkeit der Legierungssuszeptibilitäten, weitere Beiträge zur Klärung der magnetischen Wechselwirkung des metallischen Zustandes bringen zu können.

III. Der Eisengehalt der Legierungen in magnetischer und spektralanalytischer Beurteilung.

Im Anschluß an die mitgeteilten magnetischen Messungen wurden sämtliche Legierungen einer spektralanalytischen Untersuchung unterzogen, sowohl um einen Überblick über den allgemeinen Reinheitszustand der Proben zu gewinnen, als auch um auf die Möglichkeiten hinzuweisen, die die Verbindung magnetischer und spektralanalytischer Untersuchungen für die Beurteilung der Art der Einlagerung der ferromagnetischen Bestandteile erwarten läßt.

Die Untersuchung der Feldabhängigkeit der Legierungen gibt nach der oben angegebenen Gleichung $\chi_H = \chi_\infty + \sigma/H$ nicht nur die Suszeptibilität χ_∞ des reinen paramagnetischen Anteils, sondern auch die Ferromagnetisierung σ der Eisenverunreinigungen (Spalte 10 in Tabelle 1). Unter der Annahme einer mittleren Sättigungsmagnetisierung dieser Bestandteile läßt sich hieraus wiederum der ungefähre Prozentgehalt des „freien“ Eisens abschätzen. Andererseits vermag die spektralanalytische Untersuchung Aussagen über den Gesamteisengehalt der Legierungen zu machen.

Die Verbindung der beiden Methoden gibt Anhaltspunkte dafür, wieviel von dem Gesamteisengehalt gelöst bzw. als paramagnetische Verbindung enthalten ist und inwieweit diese Löslichkeit durch die verschiedenen Zusätze beeinflusst werden kann.

Unter den in Tabelle 1, Spalte 10 angegebenen Ferromagnetisierungen σ fällt ganz besonders der relativ hohe Eisengehalt des reinen Al auf. Für eine mittlere Sättigungsmagnetisierung pro Gramm des freien Eisens von etwa 200 entspricht dieser Ferromagnetisierung ein freier Eisengehalt von $10^{-3}\%$. Demgegenüber kann der spektralanalytisch ermittelte Gesamteisengehalt zu $10^{-2}\%$ angegeben werden¹⁾.

Dieser Unterschied bestätigt die mit unseren sonstigen Erfahrungen übereinstimmende Annahme, daß der wesentlichste Teil des Eisengehaltes nicht als freie ferromagnetische Partikel, sondern gelöst bzw. vor allem als paramagnetische Verbindung in das Grundmetall eingeht.

Bei den aus diesem Ausgangsmaterial erschmolzenen Legierungen geht jedoch der magnetisch und spektral bestimmbare Eisengehalt durchaus nicht parallel. Während der freie Eisengehalt in den Legierungen sich um eine, ja fast zwei Zehnerpotenzen vermindert, wird bei einigen der Legierungen im Gesamteisengehalt eine wesentlich geringere Abnahme festgestellt.

Als quantitatives Beispiel seien die Messungen an den Legierungen Al + 0,65 bzw. 1,3 Atom-% Ge angeführt. Hier steht einem spektral festgelegten Gesamteisengehalt von in beiden Fällen nicht unter $3 \cdot 10^{-3}\%$ ein freier Eisengehalt von nur 4,7 bzw. $1,3 \cdot 10^{-5}\%$ gegenüber. Eine Deutung dieser scheinbar verschiedenen Eisenaufnahme des Al rein und nach dem Zusatz von Ge wäre vielleicht in der Richtung zu suchen, daß im Ge-Fe-Mischkristall die Sättigungsmagnetisierung des Fe herabgesetzt oder aber

¹⁾ Da der zu den Aufnahmen verwandte Abreißbogen mit einer Kurzschlußstromstärke von 3 Amp. bei 110 Volt brannte, verdampft und schmilzt das Al ziemlich stark ab, so daß auch die Spektralaufnahme ähnlich wie die magnetische Untersuchung über ein längeres Materialstück mittelt.

die Bildung der paramagnetischen Verbindung Al_3Fe durch den Ge-Zusatz begünstigt wird.

Wenn nun auch durch die ungleichmäßige Einlagerung des Eisengehaltes, die sowohl magnetisch wie spektralanalytisch als Konzentrationschwankung um den zwei- bis dreifachen Betrag festgestellt wurde, jede Aussage mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, die freilich durch Vermehrung des Versuchsmaterials herabgesetzt werden kann, so scheint uns doch die weitere Verfolgung dieser Verknüpfung von spektralen und magnetischen Untersuchungen für manche Fragen der Metallkonstitution aussichtsreich zu sein.

Über weitere Anwendungen dieser parallellaufenden Versuchsmethoden auf die Mischkristallreihe Au—Ag wird in der folgenden Arbeit berichtet¹⁾.

München, Physikalisches Institut der Universität, September 1934.

¹⁾ H. Auer, E. Riedl u. H. J. Seemann, ZS. f. Phys. **92**, 291, 1934.

Magnetische, elektrische und spektrographische Untersuchungen an Gold—Silberlegierungen.

Von **H. Auer**, **E. Riedl** und **H. J. Seemann** in München.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1934.)

Messungen der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstandes an zwei Serien von Au—Ag-Legierungen nach verschiedener Vorbehandlung — Glühen im Vakuum und in Stickstoff, Umschmelzen im Vakuum — ergaben eine nur geringe Änderung dieser Eigenschaften von durchschnittlich weniger als 1%. Die außerordentlich großen Suszeptibilitätsänderungen, die Shimizu an diesen Legierungen nach Glühen und Umschmelzen im Vakuum fand, konnten somit nicht bestätigt werden. Die spektrographische Untersuchung der Proben ermöglichte einen Einblick in die Verteilung der Fe-Beimengungen.

1. Einleitung.

Vor etwa zwei Jahren berichtete Shimizu¹⁾ über sehr merkwürdige magnetische Anlaßeffekte, die er an den lückenlosen metallischen Mischkristallreihen Au—Ag, Au—Cu und Sb—Bi gefunden hatte²⁾; er beobachtete besonders bei Au—Ag und Au—Cu eine außerordentlich starke Zunahme des Diamagnetismus dieser Legierungen nach dem Tempern und Umschmelzen im Vakuum, die er ohne weitere Begründung auf die Beseitigung des Gasgehaltes zurückführte. Eine Nachprüfung dieser Befunde erschien uns sehr erwünscht. Wir haben zu diesem Zweck an einigen Legierungen der Mischkristallreihe Au—Ag Messungen der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstandes nach verschiedenen Vorbehandlungen ausgeführt. Außerdem wurde eine spektrographische Untersuchung der Proben vorgenommen, die nützliche Anhaltspunkte über die Verteilung des Eisens in den Versuchsproben lieferte.

¹⁾ Y. Shimizu, Sc. Rep. Toh. Univ. **21**, 826, 1932. — ²⁾ Y. Shimizu untersuchte außerdem die eutektischen Systeme Bi—Sn, Bi—Pb, Cd—Sn, Sb—Pb, Bi—Te und Al—Sn mit beschränkter Löslichkeit der Komponenten. Er findet z. B. bei vakuumgeschmolzenen Bi—Sn-Legierungen mit geringem Sn-Gehalt nicht die sonst beobachtete starke Abnahme des Bi-Diamagnetismus infolge des gelösten Sn-Zusatzes, sondern einen geradlinigen Verlauf entsprechend der Mischungsregel. Er schließt daraus, daß die an den nicht im Vakuum geschmolzenen Legierungen beobachteten starken Suszeptibilitätsänderungen nicht den Legierungen eigentümlich sind, sondern von absorbierten Gasen herrühren. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß nach dem Umschmelzen im Vakuum das Sn sich im Bi nicht mehr gelöst hat. Daß die Löslichkeit eines Metalles durch Gasgehalt beeinflusst werden kann, ist durchaus plausibel; insofern regen diese Beobachtungen von Shimizu zur weiteren Untersuchung der Frage mit anderen metallographischen Methoden an.

2. Experimentelles zu den Suszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen.

Es wurden zwei Legierungsserien einschließlich der reinen Metalle untersucht, die uns die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Pforzheim bereitwilligst zur Verfügung stellte.

Die Legierungen und Reinmetalle der *Serie A* lagen im Ausgangszustand in Form von kreiszylindrischen Stäben von 120 mm Länge und 4 mm Durchmesser vor. Über die Herstellung dieser Proben wurden uns von der Lieferfirma die folgenden Angaben mitgeteilt: Die Stäbe wurden in einer Stärke von 8 mm vierkant gegossen und dann in mehreren Zwischenstufen vierkant auf 5 mm heruntergewalzt. Nach dem Auskochen in verdünnter Salzsäure wurden sie bei etwa 800° C geglüht und danach auf 4 mm rundgezogen. Nach der Fertigstellung wurden die Stäbe nochmals in verdünnter Salzsäure ausgekocht. Der Ausgangszustand ist somit durch einen gewissen Reckgrad gekennzeichnet. Nach den Suszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen im Ausgangszustand wurden die Proben zwecks Entfernung des Gasgehaltes etwa 4 Stunden bei 800° C im Vakuum geglüht, wobei zugleich Entfestigung und Rekristallisation eintrat. Die Proben befanden sich bei den Glühungen in einem in den Ofen eingelegten Quarzrohr; während des Glühens wurde dauernd abgepumpt. Nach dem Tempern wurde das evakuierte Quarzrohr mit den Proben aus dem Ofen entfernt und an Luft gekühlt. Nach erfolgter Messung in diesem Zustand wurden die Proben im Vakuum umgeschmolzen. Die Schmelzstücke wurden wieder zu Rundstäben von geringerem Durchmesser (2,5 bis 3,5 mm) als im Ausgangszustand gezogen und vor der Messung einige Stunden im Vakuum ausgeglüht.

Die Legierungen und Reinmetalle der *Serie B*, ebenfalls kreiszylindrische Stäbe von 4 mm Durchmesser und 100 mm Länge, wurden im Ausgangszustand und nach mehrmaliger Temperung im Vakuum und Stickstoff, aber nicht im vakuumgeschmolzenen Zustand, untersucht.

Der spezifische elektrische Widerstand wurde mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat in $\Omega \cdot \text{cm}$ gemessen. Die bei Zimmertemperatur gemessenen Werte sind einheitlich auf 20° C reduziert.

Die magnetischen Messungen wurden mit der gleichen Apparatur und nach der gleichen Methode durchgeführt, die in der vorhergehenden Arbeit über die Aluminiumlegierungen beschrieben ist¹⁾. Entsprechend dem größeren Querschnitt der hier untersuchten Proben lagen bei den benutzten Feldstärken von etwa 12000 bis 26000 Gauß die Kräfte zwischen 20 und

¹⁾ H. Auer, ZS. f. Phys. **92**, 283, 1934.

120 mg, so daß bei der Waageempfindlichkeit von 0,005 mg/Skt. und der Genauigkeit der ballistischen Feldmessung von $0,1^0/_{00}$ eine relative Reproduzierbarkeit der Suszeptibilität auf wesentlich unter $1^0/_{00}$ erreicht wurde. Die Genauigkeit der Bestimmung der Absolutwerte ist indessen geringer, da in diese Dichte und Querschnitt, die nicht so genau und sicher zu ermitteln sind, eingehen. Die Meßtemperatur lag zwischen 19,5 und 20,5° C.

Für sämtliche Proben wurde in den verschiedenen Zuständen die Feldabhängigkeit der Volumensuszeptibilität gemessen. Aus den $\chi, 1/H$ -Geraden wurde in der üblichen Weise durch Extrapolation auf $H = \infty$ die Suszeptibilität χ_{∞} der diamagnetischen Grundsubstanz abgeleitet; aus χ_{∞} folgt durch Division mit der Dichte die spezifische Suszeptibilität χ_{∞} und durch Multiplikation der letzteren mit dem Atomgewicht die Atomsuszeptibilität χ_A , wobei für die Legierungen das der atomprozentischen Zusammensetzung entsprechende mittlere Atomgewicht einzusetzen ist. Außerdem wurde aus der Neigung der $\chi, 1/H$ -Geraden die von freien ferromagnetischen Beimengungen herrührende Ferromagnetisierung σ der Versuchsproben abgeleitet.

3. Ergebnisse der Suszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der an der Legierungsreihe A ausgeführten magnetischen und elektrischen Messungen zusammengestellt. In der Spalte „Vorbehandlung“ bezieht sich a) auf den Ausgangszustand, b) auf die im Vakuum geglühten und c) auf die im Vakuum umgeschmolzenen Proben; übrige Bezeichnungen s. Abschnitt 2. Bei den Suszeptibilitätsmessungen wurden jedesmal beide Stabenden untersucht; α (bei den χ_{∞} - und σ -Werten) bezieht sich auf die Stellung, in der das mit einer Marke versehene eine Ende, β auf die Stellung, in der das andere Ende sich im Interferrikum des Magneten befand; die Zuordnung der Stabenden α und β gilt natürlich nur für die Meßreihen a) und b). Trotz verschiedener Ferromagnetisierung wichen die jeweils an den beiden Stabenden gemessenen χ_{∞} -Werte nur um durchschnittlich $1^0/_{00}$ voneinander ab. Die in Tabelle 1 angegebenen χ_A -Werte sind die Mittelwerte der für die beiden Stabenden erhaltenen Werte.

Die Legierungen der Reihe B wurden im Ausgangszustand (a) und jeweils nach Glühen im Vakuum bei 400°, 600° bzw. 800° (b), 950° und schließlich nach Glühen im Stickstoff bei 750° C (c) untersucht. Tabelle 2 gibt die Meßergebnisse für die mit a), b) und c) bezeichneten Zustände. Die Suszeptibilität wurde bei den Legierungen dieser Reihe jeweils nur an einem Stabende gemessen.

Tabelle 1. Legierungsreihe A.

Meß- reihe	Le- gie- rung	Atom- ^o / _o Au	Vor- behand- lung	Dichte	$-\chi_{\infty} \cdot 10^6$		$\sigma \cdot 10^6$		$-\chi_A \cdot 10^6$	$q \cdot 10^6$ 20° C
					α	β	α	β		
121/22 141/42 162/61	Au	100	a) — b) 800 ^o c) <i>vs</i>	19,279 19,253 19,227	0,13969 0,14013 0,13913	0,13975 0,14006 0,13955	8,3 0 23,8	9,3 11,7 52,5	27,553 27,628 27,478	2,25 2,27 2,34
127/28 134/33 170/71	I	79,90	a) — b) 800 ^o c) <i>vs</i>	17,527 17,541 17,500	0,14926 0,14920 0,14892	0,14926 0,14943 0,14872	11,6 6,5 79,4	11,6 9,0 54,9	26,747 26,758 26,669	7,50 7,44 7,45
129/30 138/37 147/48	II	60,40	a) — b) 800 ^o c) <i>vs</i>	15,847 15,829 15,842	0,15788 0,15929 0,15703	0,15784 0,15878 0,15703	7,1 34,3 7,8	3,0 22,6 3,9	25,573 25,765 25,439	10,42 10,44 10,40
125/26 135/36 145/46	III	39,78	a) — b) 800 ^o c) <i>vs</i>	14,031 14,024 13,999	0,16357 0,16453 0,16493	0,16362 0,16435 0,16438	691 773 453	683 757 510	23,475 23,596 23,627	10,60 10,62 10,66
131/32 139/40 168/69	IV	20,03	a) — b) 800 ^o c) <i>vs</i>	12,268 12,244 12,252	0,16877 0,16847 0,16823	0,16907 0,16847 0,16877	924 193 544	840 193 1021	21,250 21,194 21,197	7,62 7,72 7,68
123/24 143/44 163/64	Ag	0	a) — b) 800 ^o c) <i>vs</i>	10,488 10,466 10,410	0,17693 0,17701 0,17511	0,17871 0,17746 0,17459	154 189 283	253 134 228	19,187 19,124 18,866	1,63 1,59 1,60

Tabelle 2. Legierungsreihe B.

Meß- reihe	Legie- rung	Atom- ^o / _o Au	Vor- behand- lung	Dichte	$-\chi_{\infty} \cdot 10^6$	$-\chi_A \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^6$	$q \cdot 10^6$ 20° C
224 226	Au	100	a) — b) 600 ^o	19,253 19,250	0,13987 0,14038	27,583 27,683	78,7 33,8	2,22 2,24
211 222 232	I	79,3	a) — b) 800 ^o c) N ₂	17,493 17,480 17,475	0,14968 0,14971 0,14959	26,748 26,753 26,732	7,3 6,8 11,6	7,66 7,57 —
212 221 231	II	59,6	a) — b) 800 ^o c) N ₂	15,767 15,744 15,737	0,15867 0,15935 0,15966	25,562 25,671 25,722	200 293 346	10,50 10,45 —
213 220 233	III	40,1	a) — b) 800 ^o c) N ₂	14,091 14,084 14,080	0,16544 0,15571 0,16609	23,774 23,813 23,866	250 170 284	10,61 10,66 —
214 219 230	IV	19,7	a) — b) 800 ^o c) N ₂	12,228 12,214 12,206	0,17281 0,17282 0,17287	21,690 21,691 21,699	4,3 20,9 13,9	7,54 7,61 —
223 227	Ag	0	a) — b) 600 ^o	10,494 10,490	0,17721 0,17608	19,121 18,999	56,8 30,8	1,72 1,64

Wie man aus den beiden Tabellen ersieht, treten nach den mannigfachen Vorbehandlungen: Ausglühen im Vakuum, Ausglühen in Stickstoff (Legierungsreihe B), Umschmelzen im Vakuum (Legierungsreihe A) nur geringe Änderungen der Suszeptibilität ein, die durchschnittlich weniger als $1/2\%$, maximal (Silber nach Umschmelzen im Vakuum) rund $1,5\%$ betragen. Weder die Änderungen der Suszeptibilität χ_∞ noch die der Ferromagnetisierung σ weisen einen systematischen Gang mit der Vorbehandlung auf.

Kurve I in Fig. 1 gibt den Verlauf der Atomsuszeptibilität χ_A in Abhängigkeit vom Au-Gehalt in Atom-% nach unseren Messungen. Die eingetragenen Meßpunkte sind jeweils die Mittelwerte aus den nach den verschiedenen Vorbehandlungen erhaltenen Einzelwerten [a), b), c), Tabelle 1 und 2] innerhalb der Legierungsreihen A und B.

Die Ergebnisse unserer Suszeptibilitätsmessungen stehen in Widerspruch zu den Beobachtungen von Shimizu, der nach verschiedenen, den an Legierungsreihe A ganz analogen Vorbehandlungen zwar für die reinen Metalle Konstanz, für die Legierungen dagegen außerordentlich starke Änderungen der Suszeptibilität bis zu rund 200% im mittleren Konzentrationsbereich fand, wie die in Fig. 1 eingetragenen Kurven IIa (Ausgangszustand), IIb (nach Glühen im Vakuum) und IIc (nach Umschmelzen im Vakuum) zeigen. Die Annahme von Shimizu, daß die von ihm beobachteten Suszeptibilitätsunterschiede durch Gasgehalt verursacht sein sollen, kann nach unseren Ergebnissen nicht zutreffen. Eher sollte man an ferromagnetische Einflüsse denken, da Shimizus Messungen offenbar nur bei einer Feldstärke ausgeführt sind. Das Nächstliegende wäre dabei, die Ursache der von Shimizu beobachteten Zunahme der diamagnetischen Suszeptibilität in der Lösung des vorher freien Fe-Gehaltes durch das Tempern und Umschmelzen im Vakuum zu sehen. Rein qualitativ betrachtet, stehen jedoch dieser Deutung nach unseren Erfahrungen Schwierigkeiten entgegen. Shimizu findet nämlich, wie seine Kurven zeigen, eine gleichmäßige Zunahme des Diamagnetismus, während die in unseren Versuchen aus der Feldabhängigkeit abgeleiteten σ -Werte nach dem Glühen und Umschmelzen im Vakuum keinen systematischen Gang erkennen lassen. Eine weitere Schwierigkeit besteht in dem Umstand, daß die von Shimizu für die im Vakuum geschmolzenen Legierungen erhaltenen χ_A -Werte noch erheblich diamagnetischer sind als unsere aus der Feldabhängigkeit extrapolierten Werte.

Sehr merkwürdig sind auch die von Shimizu nach dem Umschmelzen der Legierungen im Vakuum beobachteten außergewöhnlich großen Dichtezunahmen von maximal rund 6% , während die von uns gemessenen Dichte-

änderungen (s. Tabelle 1 und 2) maximal $1\frac{1}{2}\%$ nicht überschreiten¹⁾. Unsere Dichtewerte liegen ungefähr in der Mitte zwischen den von Shimizu im Ausgangszustand und nach Umschmelzen im Vakuum gemessenen Werten.

Die Ergebnisse unserer Widerstandsmessungen (s. Fig. 2, sowie Tabelle 1 und 2) sind im Einklang mit unseren magnetischen Befunden. Die Änderungen des spezifischen Widerstandes nach den verschiedenen Vorbehandlungen sind ebenfalls sehr gering, durchschnittlich unter 1%. Größere Änderungen

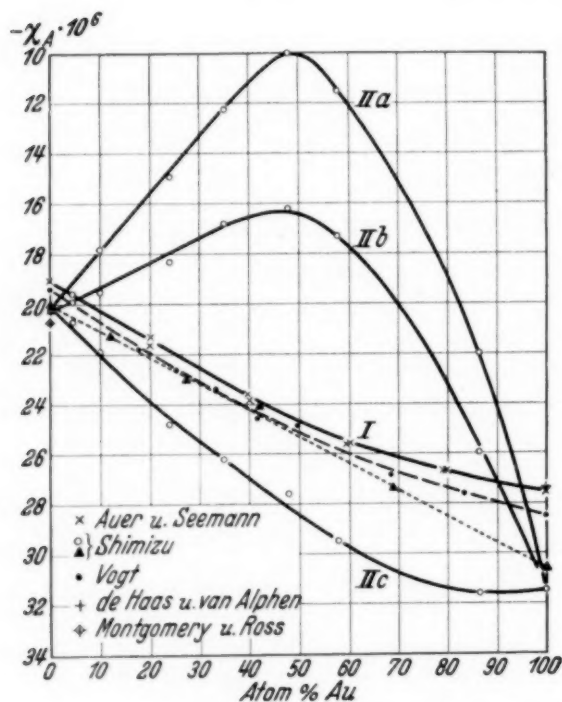


Fig. 1. Atomsuszeptibilität der Mischkristallreihe Au-Ag.

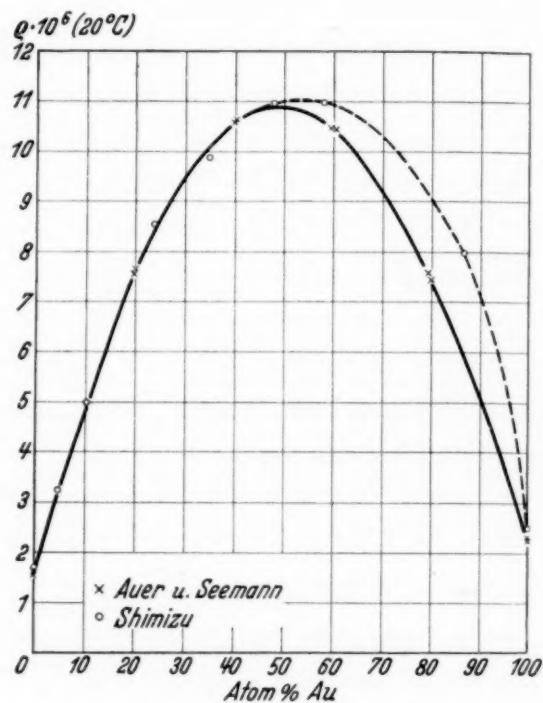


Fig. 2. Spezifischer Widerstand der Mischkristallreihe Au-Ag.

ergaben sich u. a. bei der Au-Probe in Reihe A nach dem Umschmelzen im Vakuum und für die Ag-Probe in Reihe B nach dem Ausglühen der verformten Probe [Ausgangszustand²⁾]. Shimizu hat ebenfalls Widerstands-

¹⁾ Die maximale Änderung zeigte die Ag-Probe in Reihe A nach dem Umschmelzen im Vakuum. Da es sich um eine Dichteabnahme handelt, könnte man als Ursache Lunkerbildung vermuten. Bei dieser Ag-Probe trat auffallenderweise auch die größte Suszeptibilitätsänderung auf. Inwiefern ein ursächlicher Zusammenhang zwischen diesen beiden Änderungen besteht, läßt sich nicht ohne weiteres beurteilen, da der Einfluß eines Lunkers auf die Suszeptibilität bei der angewandten Meßmethode von der Lage der Fehlerstelle relativ zum Felde abhängt. — ²⁾ Ob diese Änderung, wie man zunächst annehmen sollte, nur auf der Beseitigung des Verformungseinflusses beruht (Abnahme von ρ nach dem Ausglühen), erscheint fraglich, da die Ag-Probe in Reihe A eine entsprechende viel geringere Abnahme von ρ zeigte. Die Au-Proben zeigten sogar durchweg eine kleine Zunahme von ρ nach dem Ausglühen, während bei den Legierungen teils Zunahme, teils Abnahme beobachtet wurde.

messungen ausgeführt, offenbar nur an den vakuumgeschmolzenen Proben. Ein genauer Vergleich seiner (in Fig. 2 als Kreise eingezeichneten) ϱ -Werte ist nicht möglich, da die Meßtemperatur nicht angegeben ist. Davon abgesehen stimmen seine Werte mit den unserigen im Bereich von 0 bis 50 Atom-% Au befriedigend überein, während sie zwischen 50 und 100 Atom-% Au erheblich von unserer Kurve abweichen. Für unsere Ergebnisse spricht die gute Übereinstimmung unserer ϱ -Kurve mit der in der Literatur¹⁾ für Au—Ag angegebenen. Die von uns für Ag und Au erhaltenen spezifischen Widerstände stimmen (mit Ausnahme der oben erwähnten herausfallenden Einzelwerte) im Durchschnitt mit den in der Literatur für reines Ag und Au angegebenen Werten befriedigend überein²⁾.

In Fig. 1 sind weiterhin die von Vogt³⁾ und von Shimizu⁴⁾ in einer neueren Arbeit gemessenen Atomsuszeptibilitäten der Au—Ag-Reihe (Punkte bzw. Dreiecke) eingetragen, die ebenso wie unsere Werte aus der Feldabhängigkeit extrapoliert sind. Während die Vogtsche Kurve (in Fig. 1 gestrichelt) einen der unserigen ähnlichen Verlauf zeigt, nur mit einer Verschiebung in diamagnetischer Richtung um durchschnittlich 2%, ergeben die neueren Werte von Shimizu einen nahezu geradlinigen Verlauf (punktierter Linie), somit Additivität der Au- und Ag-Suszeptibilitäten in den Mischkristallen im Gegensatz zu unserer und Vogts Kurve (auch Shimizus Kurve IIc), die eine deutliche Abweichung der Legierungsuszeptibilitäten in diamagnetischer Richtung aufweisen.

Ferner sind in Fig. 1 noch eingetragen die von de Haas und van Alphen⁵⁾ für vakuumgeschmolzenes Ag und Au sowie von Montgomery und Ross⁶⁾ für Ag gefundenen Atomsuszeptibilitäten, die ebenfalls aus Messungen der Feldabhängigkeit ermittelt sind.

Wie man aus Fig. 1 ersieht, zeigen die von den verschiedenen Autoren an den Metallen Silber und Gold gemessenen Suszeptibilitäten erhebliche Unterschiede⁷⁾. Diese betragen beim Silber maximal rund 8%, beim Gold maximal rund 14%; im letzteren Falle weichen allerdings die Werte von

¹⁾ Vgl. Handb. d. Phys. XIII, 40. — ²⁾ Im Handb. d. Phys. XIII, 10, Tabelle 2, ist für Au $\varrho = 2,20 \cdot 10^{-6}$ und für Ag $\varrho = 1,62 \cdot 10^{-6}$ bei 20° C angegeben. — ³⁾ E. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **14**, 1, 1932. — ⁴⁾ Y. Shimizu, Sc. Rep. Toh. Univ. **22**, 915, 1933. — ⁵⁾ W. J. de Haas u. P. M. van Alphen, Comm. Leiden Nr. 225b, 1933. — ⁶⁾ C. G. Montgomery u. W. H. Ross, Phys. Rev. (2) **43**, 358, 1933. — ⁷⁾ Die älteren Messungen von K. Honda (Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910) und von M. Owen (ebenda **37**, 657, 1912) sind dabei nicht berücksichtigt. Die von diesen Autoren für verschiedene Au- und Ag-Proben gemessenen Suszeptibilitäten zeigen zum Teil noch größere Schwankungen als die in Fig. 1 angegebenen Werte.

Shimizu von den näher beieinanderliegenden Werten der übrigen Autoren auffallend stark ab. Die Ursache dieser großen Unterschiede läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben. Es sei lediglich zur Reinheitsfrage bemerkt, daß nach den Angaben der Lieferfirma unsere Au- und Ag-Proben sich durch einen Reinheitsgrad von 99,999 % auszeichnen¹⁾; bei den übrigen Autoren fehlen quantitative Reinheitsangaben.

4. Spektrographische Untersuchungen.

Die spektrographische Untersuchung der Proben auf Eisen wurde im sichtbaren Spektralgebiet mit einem Glasspektrographen von R. Fuess-

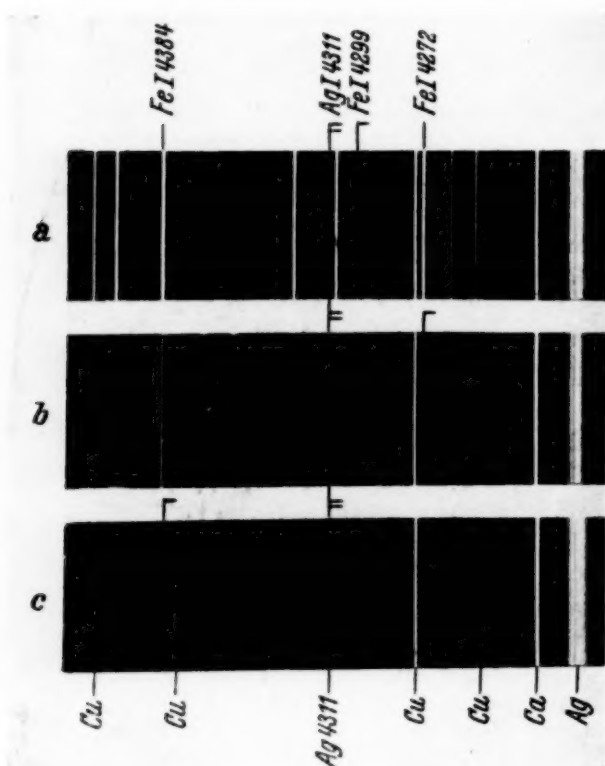


Fig. 3. Eichaufnahmen für das Verhältnis Ag:Fe.

- a) Ag 4311,1 \approx Fe I 4299,2 bei 1 Gew.-% Fe in Ag;
 b) Ag 4311,1 \approx Fe I 4271,8 bei 10⁻¹ Gew.-% Fe in Ag;
 c) Ag 4311,1 \approx Fe I 4383,5 bei 10⁻² Gew.-% Fe in Ag.

┐ Fe = Vergleichslinien.

┐ Ag = Vergleichslinie 4311.

Steglitz²⁾ (Lichtstärke 1:8, $f = 33$ cm, großes Rutherford-Prisma) ausgeführt. Zur Lichtanregung wurde der Abreibbogen³⁾ mit 110 Volt und 3 Amp. Kurzschlußstrom verwendet. Die Belichtungszeit war bei etwa fünf Zündungen pro Sekunde 1½ Minuten, wobei die Lichtquelle 7 cm vor dem Spalt stand. Längere Belichtungszeiten sind wegen der dadurch verstärkten Untergrundschwärzung ungünstig.

Zur Feststellung der Größenordnung des Fe-Gehaltes wurden AgNO₃-Lösungen mit 10 Gew.-% Ag (bezogen auf die Lösung) und 10⁻² bzw. 10⁻¹ bzw. 1 Gew.-% Fe (als Nitrat), bezogen auf Ag, hergestellt. Ungefähr 1/10 cm³ einer solchen

Lösung wurde jeweils auf die untere Elektrode — ein 8 mm dickes Stück Rundkupfer, das an der oberen Fläche schwach konkav gedreht war —

¹⁾ Als Beimengungen werden Cu, Pb, Fe, außerdem Ag (in Au) angegeben, siehe auch die Ergebnisse der spektrographischen Untersuchungen in Abschn. 4.

— ²⁾ Leihgabe der Notgemeinschaft. — ³⁾ Walther u. Werner Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil. Leipzig, Leopold Voss, 1933.

gebracht, ein Tropfen gelbe Schwefelammonlösung von gleicher Größe zugegeben und langsam eingedampft¹⁾. Obere Elektrode war ein zugespitztes Stück des gleichen Kupfers. Während der Aufnahme mit dem Abreißbogen wurde die untere Elektrode langsam hin- und herbewegt, so daß die Zündung nacheinander an allen Stellen der Oberfläche erfolgte und die aufgebrachte Substanz zur Verdampfung und Anregung gelangte. Auf diese Weise wurden folgende homologe Linienpaare für Fe in Ag gefunden (vgl. Fig. 3):

Ag 4311,1 \approx Fe I 4299,2²⁾ für 1 Gew.-% Fe in Ag;

Ag 4311,1 \lesssim Fe I 4271,8 für 10^{-1} Gew.-% Fe in Ag;

Ag 4311,1 \gtrsim Fe I 4383,5 für 10^{-2} Gew.-% Fe in Ag.

Bei Aufnahmen mit kleineren Fe-Konzentrationen störte der (geringe) Fe-Gehalt des verwendeten Kupfers. Doch kann eine angenäherte Bestimmung der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-% Fe in Ag aus der Intensitätsverminderung der Ag-Linie 4311,1 gegen die Fe I-Linie 4383,5 erfolgen.

Die Analysen, und zwar für das *Innere* der Probestäbe, wurden in der Weise ausgeführt, daß die meist 4 mm dicken Stäbe mit einer Zange durchgezwickelt und dann ohne vorherige Reinigung spektrographisch untersucht wurden. Dabei wurde der untere Elektrodenhalter samt Elektrode in seiner Führung so hin- und herbewegt, daß während einer Aufnahme die Schnittfläche sowohl der unteren als auch der oberen Elektrode abgefunkt wurde. Man erhält so auf der ersten Aufnahme (Fig. 4a) das vom Durchzwickeln anhaftende Eisen, das auf der zweiten Aufnahme (Fig. 4b) infolge der Selbstreinigung der Elektroden beim Bogenübergang schon wesentlich weniger geworden ist. Die dritte Aufnahme (Fig. 4c) gibt den tatsächlichen Eisengehalt, was daran zu erkennen ist, daß auf den folgenden Aufnahmen (Fig. 4d) derselben Stelle die Intensität der Fe-Linien nicht mehr abnimmt³⁾. In dieser Weise wurde jeder Probestab im Innern an zwei bis vier Stellen untersucht, und zwar wurden solche Stellen gewählt, die auf Grund der magnetischen Meßmethode am stärksten in die Suszeptibilitätsmessungen eingehen.

Es ergab sich, daß in Legierungsreihe A und B sowohl bei den reinen Metallen als auch bei den Legierungen im Innern der Gesamteisengehalt — d. h. freies, ferromagnetisch wirksames plus gelöstes Eisen — gerade noch

¹⁾ Nähere Angaben über diese Methode von W. Gerlach und E. Riedl werden in der ZS. f. allg. anorg. Chem. veröffentlicht. — ²⁾ An dieser Stelle liegt auch Ca I 4299 (\lesssim Ca I 4318,6). Falls nicht Ca I 4318,6 \ll 4299, muß Ag 4311,1 < Fe I 4294,1 benutzt werden. — ³⁾ Dies entspricht auch unseren anderweitigen Erfahrungen, z. B. an Al, Zn, Cu, Pt.

spektrographisch nachweisbar und ungefähr von der Größenordnung $10^{-4}\%$ ist, und zwar bei allen Proben ohne wesentliche Unterschiede.

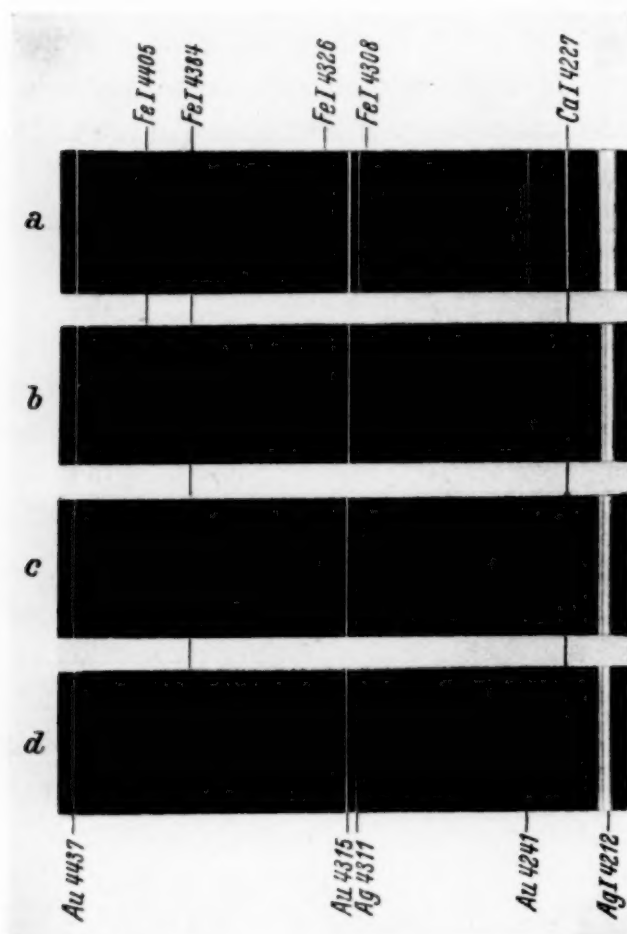


Fig. 4. Abnahme der „äußeren“ Fe-Verunreinigung beim Abfunken der Elektroden und wahrer Fe-Gehalt. (Legierung III, 40 Atom-% Au / 60 Atom-% Ag).

- a) 1. Aufnahme mit viel Fe;
- b) 2. Aufnahme mit weniger Fe;
- c) 3. Aufnahme mit noch weniger Fe;
- d) 4. Aufnahme gleicher Fe-Gehalt wie 3. Aufnahme.

Die beiden letzten Aufnahmen geben also den wahren Fe-Gehalt im Innern der Probestäbe.

bis $10^{-1}\%$ gelegentlich (vgl. Fig. 5a und b). Es interessierte nun, festzustellen, wie tief in das Innere sich dieser höhere Eisengehalt verfolgen ließ. Deshalb wurden von derselben Stelle mehrere Aufnahmen nacheinander gemacht, die die Abnahme des Eisens nach innen sehr deutlich erkennen ließen. Auf der dritten oder vierten Aufnahme, d. h. nach Verfunken von etwa 1,5 bis 2 mg Metall, ergab sich in der Regel bereits der innere Reinheitsgrad (s. oben). Einmal wurde jedoch nach 12 Minuten langem Abfunken (entsprechend acht Aufnahmen) einer Oberflächenstelle eine außerordentlich Fe-reiche Stelle angetroffen, die rund $1\frac{1}{2}\%$ Fe enthielt (sechs

Weiterhin wurde auch die *Oberfläche* der Proben untersucht in der Weise, daß in den unteren Elektrodenhalter der betreffende Stab horizontal eingeklemmt wurde. Als Gegenelektrode wurde ein Stück derselben Probe benutzt, das mit seiner Schnittfläche der unteren Elektrode gegenübergestellt wurde, und dessen Fe-Gehalt in der oben beschriebenen Weise festgestellt worden war. Diese Analysen wurden auf zwei Arten ausgeführt:

Einmal wurden verschiedene, etwa 3 mm^2 große Oberflächenstellen untersucht, wobei pro Aufnahme ungefähr 0,5 mg Metall zur Verdampfung gelangte. Hierbei zeigte sich, daß oberflächlich wesentlich mehr Eisen vorhanden ist, und zwar schwankend zwischen 10^{-3} und $10^{-2}\%$, ja sogar

Aufnahmen). Weitere sechs Aufnahmen gaben bei langsam abnehmender Konzentration ungefähr 0,1%. Nach Verlauf von weiteren 15 Aufnahmen war schließlich der innere Reinheitsgrad erreicht. An dieser Stelle zeigte sich außerdem, daß das Verhältnis Au:Ag, das leicht an der ungefähren Gleichheit der Au-Linie 4315,3¹⁾ und der Ag-Linie 4311,1 — bei rund 20 Atom-% Au und 80 Atom-% Ag (Legierung IV) — kontrolliert werden kann, sich nach der Au-reicheren Seite verschob, so daß man

- a) Etwa 3 mm² große Oberflächenstelle d. Legierung III (40 Atom-% Au, 60 Atom-% Ag) mit Fe in der Größenordnung 10⁻¹ Gew.-%. Die Ag-Linie 4311 ist etwas stärker als Fe I 4294,1 es ist also etwas weniger als 1 Gew.-% Fe bezgl. Ag, entsprechend einige Zehntel % bezgl. der Legierung vorhanden.
- b) Etwa 3 mm² große Oberflächenstelle d. Legierung IV (20 Atom-% Au, 80 Atom-% Ag) mit ungefähr 10⁻³ Gew.-% Fe, bezogen auf die Legierung.
- c) Erhöhung des Fe-Gehalts bei Legierung IV bei Vergrößerung der in der gleichen Zeit abgefunken Oberfläche durch langsames Bewegen der Elektrode.
- d) Fe-reiche Stelle der Legierung IV unter der Oberfläche mit Verschiebung des Verhältnisses Au:Ag nach der Au-reicheren Seite. Au 4315 > Ag 4311 [bei b) und c) sind diese Linien intensitätsgleich].

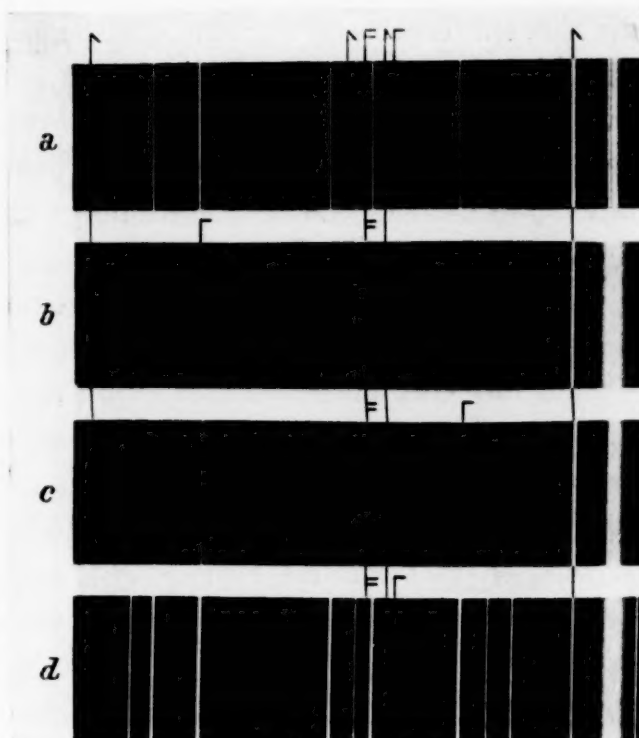


Fig. 5. Fe-Gehalt an der Oberfläche.

┐ Ag = Vergleichslinie 4311. ↑ Ca = Linien. ┐ Fe = Vergleichslinien.

annehmen muß, daß an dieser Stelle ein Au—Fe-Mischkristall vorliegt. Durch die Eisenverunreinigung ist also ein Bereich von etwa 5 mg der Legierung zerstört worden.

Um festzustellen, ob das Eisen vielleicht doch nur an einzelnen wenigen Oberflächenstellen sitzt, wurde außerdem auch eine Art Mittelung über einen größeren Oberflächenbereich derart vorgenommen, daß die untere Elektrode etwa 1¹/₂ cm in ihrer Längsrichtung während einer Aufnahme

¹⁾ An derselben Stelle liegt die Fe-Linie 4315,1 (5,3), deren Intensität jedoch bei diesem Fe-Gehalt nicht so groß ist, um die vorliegende Verstärkung der Au-Linie hervorzurufen. Die Änderung des Verhältnisses Au:Ag kann beispielsweise auch kontrolliert werden an Au I 4811,6 und Ag 4874,2, die im nicht reproduzierten Spektralbereich liegen.

verschoben wurde. Aus dem sehr deutlich erhöhten Eisengehalt bei allen derartigen Aufnahmen (vgl. Fig. 5c) muß man schließen, daß doch an sehr vielen Oberflächenstellen wesentlich mehr Eisen vorhanden ist als im Innern, da bei diesem Verfahren in bevorzugtem Maße nur Oberflächenmaterial zur Verdampfung gelangt.

Ein metallographisch erwähnenswerter Befund zeigte sich an der Probe III der Reihe A. Beim Ziehen dieser Probe nach dem Schmelzen im Vakuum riß diese an einer Stelle ab. Die spektrographische Untersuchung der Rißstelle ergab eine beträchtliche Menge Fe, aber auch eine Reihe anderer Elemente, nämlich Zn, Pb, Al, Cu, Ca, Ba, Sr, Mg und Si. Es scheint eine Seigerung eingetreten zu sein, die das Reißen des Stabes beim Ziehen verursacht hat. Diese Elemente wurden auch bei den übrigen Proben fast ausschließlich an der Oberfläche gefunden, zeigen also eine ähnliche Verteilung wie das Fe.

Zusammenfassend ergibt die spektrographische Untersuchung, daß der weitaus größte Teil der Fe-Beimengungen an der Oberfläche der Proben sitzt, wobei man aber keineswegs annehmen darf, daß es sich hierbei ausschließlich nur um zufällige, etwa durch die mechanische Bearbeitung hineingelangte Verunreinigungen handelt; das zeigt insbesondere der vorher erwähnte Befund über die Verteilung der anderen metallischen Beimengungen. Wichtig ist weiterhin die Feststellung, daß im Innern aller Proben nahezu der gleiche Fe-Gehalt von $10^{-4}\%$ angetroffen wurde, und daß an Stellen mit größeren Eisenmengen aus der Verschiebung des Verhältnisses Au : Ag das Auftreten von Au—Fe-Mischkristallen gefolgert werden konnte. Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß im Innern der Proben der Fe-Gehalt größtenteils gelöst war und daß die von Probe zu Probe stark wechselnde Ferromagnetisierung σ (vgl. Tabelle 1 und 2) hauptsächlich von an der Oberfläche sitzenden Fe-Partikeln herrührt.

Für die großzügige Überlassung des wertvollen Versuchsmaterials sprechen wir der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim, unseren verbindlichsten Dank aus. Für die Untersuchung wurden Mittel aus einem von der Notgemeinschaft dem einen von uns (Seemann) zur Verfügung gestellten Sachkredit verwendet, wofür auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen wird.

München, Physik. Institut d. Universität, September 1934.

Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen.

I. Beobachtungen an Flußspat und Kalkspat.

Von **Frank Matossi** und **Helmut Brix** in Breslau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934.)

1. Einleitung. 2. Versuchsanordnung. 3. Ergebnisse der Beobachtungen an Flußspat. 4. Ergebnisse der Beobachtungen an Kalkspat. 5. Zusammenfassung.

1. *Einleitung.* Vor längerer Zeit hatte Schaefer die Dispersionstheorie des anharmonischen Oszillators¹⁾ durchgeführt und dabei das merkwürdige und mit der Erfahrung im Widerspruch stehende Ergebnis erhalten, daß Ober- bzw. Kombinationsschwingungen keine anomale Dispersion zeigen sollten, sich also in Absorption optisch nicht nachweisen lassen dürften. Wie später Kallmann und Gordon²⁾ gezeigt haben, kommt dieses Resultat nur dadurch zustande, daß der Einfluß der *freien* Schwingung hier genau so, wie dies in der gewöhnlichen Dispersionstheorie üblich ist, vernachlässigt wurde. Läßt man diese Vernachlässigung fallen, dann erhält man auch für Oberschwingungen anomale Dispersion, also Absorption, und zwar ist die Stärke der Anomalie gegeben durch den Anregungszustand der freien Grundschiwingung. Da diese mit wachsender Temperatur stärker angeregt wird, müßte man einen „Anregungseffekt“ derart erwarten, daß die Absorption in den Oberschwingungen mit zunehmender Temperatur ansteigt; für die Grundschiwingung dagegen ergibt die Theorie keinen solchen Einfluß der Temperatur³⁾. Da sich die älteren Arbeiten fast ausschließlich mit Grundschiwingungen befassen, fehlten Beobachtungen über Oberschwingungen bisher so gut wie völlig.

Wir wählten zur genaueren Untersuchung dieses Problems der Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption zunächst Kalkspat, dessen Spektrum gut bekannt ist⁴⁾. Zu dem gleichen Zweck sollte auch Flußspat

¹⁾ Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **67**, 407, 1922. — ²⁾ H. Kallmann u. W. Gordon, Ann. d. Phys. **70**, 121, 1923. — ³⁾ Das Ergebnis der Theorie läßt sich in der Sprache der klassischen Physik leicht anschaulich deuten: Nicht angeregte freie Schwingung heißt ja, daß man im Grunde ein *ruhendes* Molekül betrachtet. Dort ist sozusagen die Amplitude in Strenge unendlich klein, also eine Anharmonizität unmöglich. Erst wenn in irgendeiner Weise, etwa durch Temperaturbewegung oder auch vorangegangene Absorption der Grundschiwingung, das Molekül zu Schwingungen angeregt ist, ist es auch zur Absorption von Oberschwingungen fähig, deren Intensität mithin von der Temperatur in der oben angegebenen Weise abhängen muß. — ⁴⁾ Cl. Schaefer, C. Bormuth u. F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.

untersucht werden, von dem allerdings noch keine Oberschwingungen gemessen waren. Es war daher zunächst notwendig, das ganze uns zugängliche Spektrum (2 bis 20 μ) nach Ober- bzw. Kombinationsschwingungen abzusuchen. Flußpat hat zwei Grundfrequenzen, eine aktive und eine inaktive, von denen die aktive aus Reststrahl- bzw. Reflexionsmessungen angenähert bekannt ist¹⁾, die inaktive aber bisher auch im Raman-Effekt nicht gefunden werden konnte²⁾, da die hohe Symmetrie des Flußpatgitters das Fehlen der betreffenden Raman-Linien zur Folge hat. Es mußte hier unter Umständen möglich sein, aus dem Kombinationsschwingungsspektrum die Grundfrequenzen genauer zu bestimmen.

Die Messungen, über die hier berichtet werden soll, werden zeigen, daß sowohl bei Flußpat als auch bei Kalkspat eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Oberschwingungen festzustellen ist, daß sie aber nicht als der gesuchte Anregungseffekt gedeutet werden kann, da augenscheinlich der Einfluß der Dämpfung, die ja ebenfalls temperaturabhängig ist, den Anregungseffekt überdeckt. In dem nachfolgenden Teil II dieser Untersuchungen³⁾ wurden deshalb noch weitere Kristalle herangezogen; sie lieferten das Ergebnis, daß bei einigen Sulfaten der Anregungseffekt deutlich auftrat.

2. Versuchsanordnung. Es wurde die übliche Ultrarotapparatur benutzt. Als Lichtquelle diente ein Nernst-Faden, der bei 110 Volt Spannung

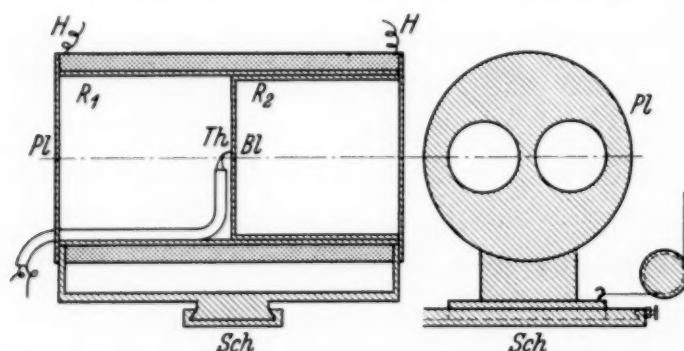


Fig. 1. Absorptionsgefäß für hohe Temperaturen. Links axialer Schnitt, rechts Vorderansicht. Heizwicklung mit Asbest punktiert.

mit 0,8 Amp. geheizt wurde. Die Strahlung wurde, nachdem sie die Absorptionseinrichtung durchlaufen hatte, durch ein Spiegelspektrometer mit Wadsworth-Einrichtung zerlegt. Die Intensität wurde durch ein Mikroradiometer gemessen, das auf einer

erschütterungsfreien Aufhängung stand. Der Klappschirm zum Absperren der Strahlung befand sich vor der Absorptionseinrichtung. Er bestand im Gebiet von 2 bis 4 μ aus Metall, von 4 bis 11 μ aus Glas und von 11

¹⁾ L. Kellner geb. Sperling, ZS. f. Phys. **56**, 219, 1929. — ²⁾ G. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 769, 1928. — ³⁾ F. Matossi u. H. Kindler, ZS. f. Phys. **92**, 312, 1934.

bis $18\ \mu$ aus Flußpat. Die ganze Aufstellung wurde in der üblichen Weise gegen thermische Störungen geschützt.

Die Absorptionseinrichtung für hohe Temperaturen zeigt Fig. 1. Ein Messingrohr R_1 , dessen Länge 12 cm und dessen Innendurchmesser 6 cm betrug, war mit einer Heizwicklung umgeben. In dieses Rohr konnte ein zweites, R_2 , eingeschoben werden, das eine Platte mit zwei gleich großen symmetrisch angeordneten Blenden Bl trug. Auf die eine Blende konnte mit Hilfe von Federn der zu untersuchende Kristall festgeklemmt werden. Zwei Messingplatten Pl , die ebenfalls mit zwei Öffnungen versehen waren, verschlossen die Enden der Rohre. Die gesamte Innenoberfläche war mit Asbest ausgelegt. Das Ganze war auf einem Schlitten Sch befestigt, der es ermöglichte, abwechselnd die freie Strahlung und die durch den Kristall hindurchgelassene Strahlung zu messen. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements Th gemessen. Die ganze Einrichtung befand sich in einem doppelwandigen Gefäß, das durch fließendes Wasser gekühlt wurde. Durch diese Maßnahmen gelang es, Störungen durch die Heizung völlig zu vermeiden.

Ist die Klappe geschlossen, so strahlt der Ofen (mit der Intensität S_0), der Kristall (Intensität S_{kr}) und die Klappe¹⁾ (Intensität S_{kl}) auf die Lotstelle des Mikroradiometers; wird die Klappe geöffnet, so besteht die Strahlung aus den Komponenten S_0 , S_{kr} und S_d , dem durch den Kristall hindurchgelassenen Teil der freien Strahlung. Der Ausschlag des Meßinstruments ist also proportional der Differenz der Strahlungsintensitäten $S_d - S_{kl}$. Ähnlich liegt es, wenn die freie Blende in den Strahlengang geschoben wird. Der Ausschlag ist dann proportional $S_{fr} - S_{kl}$ (S_{fr} = freie Strahlung). Kontrollmessungen ergaben, daß die Strahlung der Klappe tatsächlich so klein war, daß sie keinen merklichen Ausschlag des Mikroradiometers hervorrief. Das Verhältnis der beiden Ausschläge ist daher mit ausreichender Genauigkeit gleich $S_d : S_{fr}$, also gleich der Durchlässigkeit in Prozenten der freien Strahlung.

Die Absorptionseinrichtung für tiefe Temperaturen weicht prinzipiell von denen ab, die andere Forscher bisher benutzt haben. Sie sollte es gestatten, bei möglichst sparsamem Verbrauch von flüssiger Luft eine Abkühlung auf tiefe Temperatur zu erreichen, wobei allerdings darauf verzichtet wurde, auch auf Zwischentemperaturen längere Zeit konstant einstellen zu können. Die Kühlung wurde im Prinzip dadurch erreicht, daß der Kristall sich in guter Berührung mit einem Kupferklotz befand, von dem

¹⁾ Die Klappe strahlt natürlich nur wenig, da ihre Temperatur kaum von der der Lötstelle abweicht.

dicke Kupferstäbe in drei Gefäße mit flüssiger Luft tauchten. Durch Wärmeleitung kühlte sich dann der Kristall auf etwa -168°C ab¹⁾. Der Verbrauch an flüssiger Luft betrug etwa 1,5 Liter für jeden Meßabend. Leider war es mit dieser einfachen Anordnung noch nicht möglich, alternierende Messungen vorzunehmen. Es bedurfte zahlreicher Kontrollmessungen, um sichere Resultate zu erhalten. Da die Apparatur in dieser Hinsicht später wesentlich verbessert wurde, werden die Einzelheiten in Teil II mitgeteilt.

Im allgemeinen wurden Isothermen aufgenommen, und zwar bei -168°C , 20°C und 300°C . Die Messungen waren gut reproduzierbar.

3. Ergebnisse der Beobachtungen an Flußspat.

Uns stand ein wasserklarer Kristall zur Verfügung²⁾. Zur Untersuchung der Durchlässigkeit benutzten wir Platten von 7 mm, 3,5 mm, 0,5 und 0,1 mm Dicke. In dem ganzen untersuchten Gebiet von 5 bis $18\ \mu$ fanden wir nur ein Durchlässigkeitsminimum bei $13,8\ \mu$, welches bei tiefer Temperatur deutlich in Erscheinung tritt, bei höherer Temperatur aber verschwindet (Fig. 2).

Für die Erklärung der Absorptionsstelle bei $13,8\ \mu$ ergeben sich nun zwei Möglichkeiten. Entweder könnte es eine Kombinationsschwingung der aktiven (ν_1) mit der

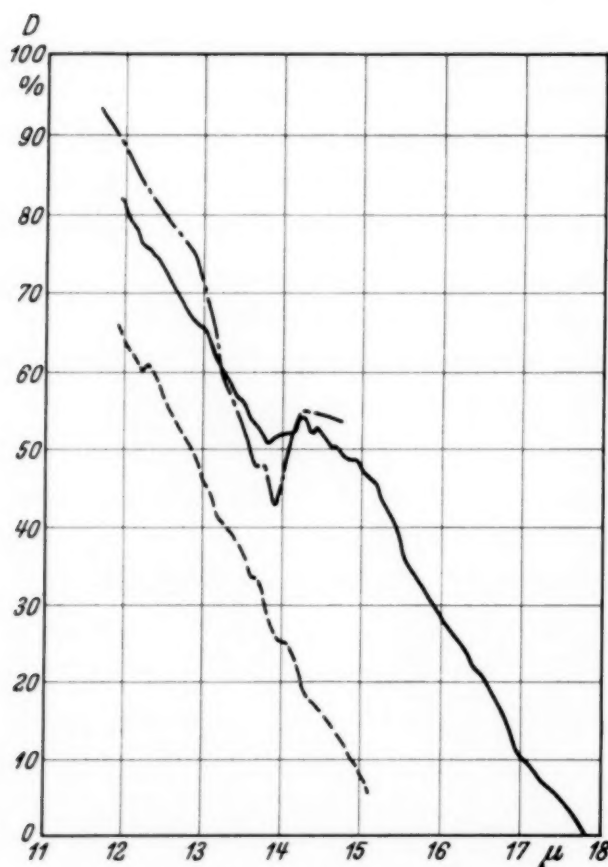


Fig. 2. Durchlässigkeit von Flußspat.
 - · - · - -168°C , — $+20^{\circ}\text{C}$,
 - - - - $+330^{\circ}\text{C}$.

noch unbekannten inaktiven Frequenz (ν_0) sein oder eine reine Oberschwingung der aktiven Frequenz. Nehmen wir zunächst die erste Möglichkeit an.

¹⁾ Nach Abschluß unserer Messungen erschien eine Arbeit von Hettner (ZS. f. Phys. **89**, 234, 1934) über die Absorption von festem HCl, in der unabhängig von uns ebenfalls die metallische Ableitung zur Abkühlung benutzt wird.

²⁾ Das Material wurde uns liebenswürdigerweise durch die Firma E. Leitz, Wetzlar, überlassen.

Die Lage der aktiven Eigenschwingung ν_1 kann man in erster grober Annäherung aus dem bekannten Reflexionsmaximum bei $32,8 \mu$ entnehmen. Faßt man dann die Bande bei $13,8 \mu$ als $\nu_0 + \nu_1$ auf, was unter der gemachten Voraussetzung am wahrscheinlichsten wäre, dann berechnet sich hieraus die Wellenlänge von ν_0 zu $23,8 \mu$. Dieser Wert für ν_0 ist aber nicht sehr wahrscheinlich, da dann die Bindungskraft f' zwischen den Fluoratomen größer sein müßte als die Kraft f zwischen Ca und F. Aus den Gleichungen¹⁾

$$\nu_0^2 = \frac{2f' + f}{m_F}, \quad \nu_1^2 = \frac{f(m_{Ca} + 2m_F)}{m_{Ca} \cdot m_F}$$

(m_{Ca} , m_F bzw. die Massen der Ca- und F-Atome) folgt nämlich $f'/f = 1,35$. Im allgemeinen liegt außerdem bei linearen dreiatomigen Molekülen vom Typus XY_2 die inaktive Frequenz bei längeren Wellen als die aktive Valenzschwingung, so daß die hier diskutierte Deutung nicht annehmbar erscheint.

Die andere Möglichkeit ist die, $13,8 \mu$ als die zweite Oberschwingung der aktiven Frequenz aufzufassen. Die letztere würde dann, wenn man von einer Verstimmung absieht, bei $41,4 \mu$ liegen. Die Deutung von $13,8 \mu$ als Duodezime hat große Wahrscheinlichkeit für sich: Jede Eigenschwingung ($\bar{\nu}$) stimmt bekanntlich²⁾ mit der zugehörigen Reflexionsfrequenz ν_R nicht genau überein. Bei starken Eigenschwingungen muß immer $\bar{\nu} < \nu_R$ sein. Nach einer Näherungsformel von Försterling ergibt sich für Flußspat eine Verschiebung von etwa 15μ . Zu einer genaueren Rechnung nach Havelock fehlen hier die notwendigen Daten. Der Betrag, der sich bei unserer Deutung ergebenden Verschiebung ($8,6 \mu$) zwischen $\bar{\nu}$ und ν_R liegt jedenfalls in derselben Größenordnung, wie er von Barnes und Czerny³⁾ bei Alkalihalogeniden gefunden wurde. Wir glauben daher, daß wir das Minimum bei $13,8 \mu$ zwanglos mit der zweiten Oberschwingung der aktiven Frequenz identifizieren können. Die inaktive Frequenz bleibt daher noch immer unbekannt.

Die Beobachtungen zwischen 5 und 18μ ergaben im allgemeinen, daß außerhalb des Minimums die Absorption mit wachsender Temperatur steigt. Der Verlauf des Extinktionskoeffizienten (k)⁴⁾ und dessen Temperatur-

¹⁾ M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. 2. Aufl., 1923, S. 627.

— ²⁾ Vgl. Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 149 und 313. — ³⁾ R. Bowling Barnes u. M. Czerny, ZS. f. Phys. **72**, 447, 1931; R. Bowling Barnes, ebenda **75**, 723, 1932. —

⁴⁾ k ist definiert durch $I = I_0 e^{-k d}$, I = durchgelassene, I_0 = auffallende Strahlung, d = Schichtdicke. Der Temperaturkoeffizient ist nach Reinkober und Kipcke als das Verhältnis der k -Werte für die jeweils betrachtete hohe und niedrige Temperatur definiert.

koeffizient stimmen befriedigend mit den älteren Messungen von Reinkober und Kipcke¹⁾ überein, abgesehen von einer von diesen Autoren beobachteten Anomalie bei etwa $10\ \mu$, die von uns nicht gefunden wurde (Fig. 3).

Die Intensität der Duodezime bei $13,8\ \mu$ nimmt, wie Fig. 2 zeigt, mit wachsender Temperatur ab; von dem gesuchten Anregungseffekt ist also in diesem Fall nichts zu bemerken. Wir gehen auf diese Verhältnisse im Zusammenhang mit den Kalkspatmessungen weiter unten ein.

Im Laufe der Untersuchung zeigte sich bei Flußspat ein interessantes Nebenresultat (Fig. 4). Nachdem der Kristall auf 300°C erhitzt wurde,

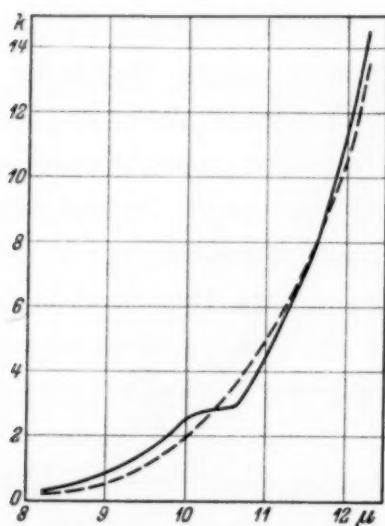


Fig. 3. Extinktionskoeffizient von Flußspat.
—— Reinkober u. Kipcke.
--- Matossi u. Brix.

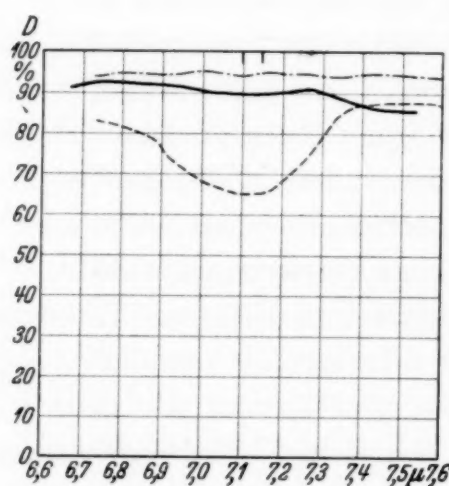


Fig. 4. Durchlässigkeit von Flußspat.
—— vor Erhitzung, --- nach Erhitzung,
- · - · - nach Reinigung in HNO_3 .

trat bei $7,1\ \mu$ ein neues Minimum auf, welches vorhanden blieb, auch wenn der Kristall wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt war. Es verschwand dagegen, wenn der Kristall in Salpetersäure gewaschen wurde. Dieses Verfahren ließ sich beliebig oft mit dem gleichen Ergebnis wiederholen. Das hier beobachtete Minimum fällt nun mit der Eigenfrequenz der Carbonate nahe zusammen. Durch das Zusammenwirken der hohen Temperatur, des Kohlensäure- und Wasserdampfgehaltes der Luft hat sich offenbar eine dünne Schicht von Calciumcarbonat auf dem Kristall gebildet. $7,1\ \mu$ ist nun gerade die Wellenlänge des Reflexionsmaximums der Carbonate, das also zu einem erhöhten Reflexionsverlust führt, der sich in einer scheinbaren Verminderung der Durchlässigkeit kundtut, während das Absorptionsmaximum von CaCO_3 , das bei etwa $7,4\ \mu$ liegt, nicht in Erscheinung tritt. Die Carbonatschicht muß daher so dünn sein, daß ihre Absorption nicht in

¹⁾ O. Reinkober u. H. Kipcke, ZS. f. Phys. **48**, 205, 1928.

Frage kommt. Nach einer Überschlagsrechnung auf Grund der bekannten Absorption von Kalkspat¹⁾ kann ihre Dicke höchstens 26μ , also etwa zehn Molekülschichten betragen haben.

4. *Ergebnisse der Beobachtungen an Kalkspat.* Die Ergebnisse unserer Messungen an den bekannten Kombinationsfrequenzen zweiter und dritter Ordnung von Kalkspat zeigen die Fig. 5 und 6. Für Zimmertemperatur stimmen die beobachteten Werte der Durchlässigkeit mit den Ergebnissen von Schaefer, Bormuth und Matossi (l. c.) überein. Bei $3,1 \mu$ fehlt die Messung bei -168°C , da sich hier eine Störung bemerkbar machte,

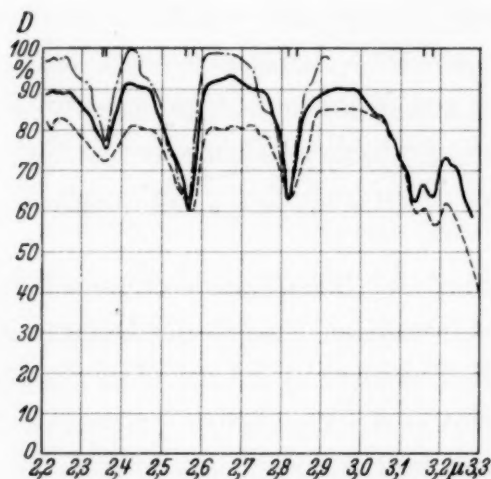


Fig. 5.

Durchlässigkeit von Kalkspat.

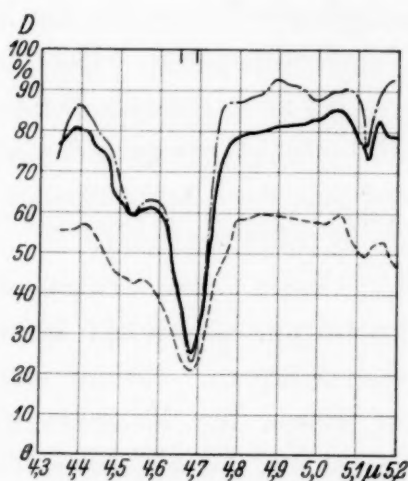


Fig. 6.

die vielleicht der in der Nähe liegenden Wasserbande zuzuschreiben ist. Dies könnte eine Folge ungleichmäßiger Abkühlung des Absorptionsgefäßes sein, wodurch die Möglichkeit gegeben wäre, daß sich auf dem Kristall Wasser niederschlägt. Eine ähnliche Störung wurde auch schon von Rein-
kober²⁾ beobachtet, konnte von ihm aber durch intensive Trocknung des Gefäßes behoben werden. Da dieses Mittel bei uns versagte und andererseits bei $4,5 \mu$, wo ebenfalls eine Wasserbande vorhanden ist, von uns niemals eine Störung beobachtet wurde, ist die Deutung der bei uns aufgetretenen Anomalie jedoch noch nicht sichergestellt.

Die Figuren zeigen, daß die Durchlässigkeit außerhalb der Eigenschwingung mit wachsender Temperatur erheblich abnimmt, dagegen im Minimum der Durchlässigkeit fast dieselbe bleibt; die Absorptionsstellen werden also

¹⁾ F. Matossi u. F. Dane, ZS. f. Phys. **45**, 501, 1927. — ²⁾ O. Rein-
kober, ebenda **3**, 318, 1920.

mit wachsender Temperatur schwächer und breiter. Dasselbe Verhalten ergab sich, wie oben erwähnt, auch bei der Duodezime der Flußspat-schwingung.

Nach der in der Einleitung angedeuteten Theorie müßte man das Gegenteil erwarten; die Intensität der Absorptionsmaxima müßte mit der Temperatur wachsen. Die Beobachtungen zeigen dagegen ein Verhalten, wie es der Temperatureinfluß auf die *Dämpfung* der Eigenschwingungen zur Folge hätte. Die Dämpfung wächst mit der Temperatur, infolgedessen nimmt die Maximalabsorption mit der Temperatur ab. Die Dämpfung ist also nach diesen Beobachtungen bei Kalkspat und ebenso bei Flußspat der maßgebende Faktor für den Einfluß der Temperatur auf die Intensität der Oberschwingungen. Der von uns gesuchte Anregungseffekt dürfte hier erst bei noch tieferen Temperaturen von Bedeutung werden, etwa in demselben Gebiet, wo auch der Abfall der spezifischen Wärme, der ja ebenfalls eng mit dem Anregungszustand der Eigenfrequenzen verknüpft ist, stärkere Beträge annimmt.

Man könnte daran denken, den Einfluß der Dämpfung rechnerisch zu berücksichtigen. Jedoch fehlt bisher eine einwandfreie Theorie der Dämpfung bei festen Körpern. Nimmt man mit Reinkober (l. c.) an, daß ebenso wie bei Gasen die Extinktionskoeffizienten k umgekehrt proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur sind, so zeigt eine nähere Betrachtung unserer Messungen, daß unsere k -Werte nicht so stark abfallen, wie es nach dieser Annahme der Fall sein müßte. Die Abweichung könnte wohl durch den gesuchten Anregungseffekt verursacht sein, jedoch möchten wir diesen Schluß hier nur mit Vorbehalt ziehen. Der nachstehende zweite Teil unserer Untersuchungen an Oberschwingungen wird dagegen zeigen, daß bei Sulfaten der Anregungseffekt einwandfrei nachgewiesen werden kann.

Zum Schluß sei noch auf den Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten in der Nähe einer Absorptionsstelle hingewiesen. Aus den Fig. 2, 5 und 6 kann man sofort entnehmen, daß der Temperaturkoeffizient von k innerhalb der Absorptionsstelle ein *Minimum* durchläuft, um erst hinter der Eigenschwingung, nach langen Wellen zu, stark anzusteigen. Ein ganz ähnlicher Verlauf wird auch bei den in Teil II untersuchten Schwingungen zu bemerken sein. Reinkober und Kipcke (l. c.) hatten aus ihren Messungen an Quarz und Flußspat, die allerdings nicht bis in die Nähe der Eigenfrequenz heranreichten, durch Extrapolation geschlossen, daß dort gerade ein Maximum sein müsse. Nach unserem Befund scheinen die Verhältnisse also im allgemeinen etwas

komplizierter zu liegen als nach den wenigen Messungen von Reinkober und Kipeke erwartet werden konnte.

5. Zusammenfassung. Es wird die Durchlässigkeit von Flußspat und Kalkspat bei verschiedenen Temperaturen von -168 bis 300°C im kurzwelligen Ultrarot untersucht.

Bei Flußspat wird ein Durchlässigkeitsminimum bei $13,8\ \mu$ gefunden, das als Duodezime der aktiven Grundschiwingung gedeutet wird. Die aktive Eigenfrequenz von Flußspat liegt daher bei $41,4\ \mu$. Bei hoher Temperatur bildet sich eine sehr dünne Schicht aus CaCO_3 .

Die Kombinationsschwingungen von Kalkspat und Flußspat werden mit wachsender Temperatur schwächer und breiter. Der intensitätschwächende Einfluß der Dämpfung überwiegt daher den intensitätssteigernden Effekt des Anregungszustandes der freien Grundschiwingung, der neben dem Dämpfungseffekt theoretisch zu fordern wäre.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1934.

Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen.

II. Beobachtungen an Sulfaten und Glimmern.

Von **Frank Matossi** und **Heinrich Kindler** in Breslau.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934.)

1. Einleitung. 2. Versuchsanordnung. 3. Das Kombinationsschwingungsspektrum der Sulfate. 4. Das Kombinationsschwingungsspektrum von Muskowit und Klinochlor. 5. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorption. 6. Diskussion der Ergebnisse. 7. Zusammenfassung.

1. Einleitung. Im ersten Teil dieser Untersuchung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Oberschwingungen von Kalkspat im wesentlichen durch den Einfluß der Dämpfung bedingt ist. Der theoretisch zu erwartende Einfluß des Anregungszustandes der freien Grundschiwingung („Anregungseffekt“), der mit wachsender Temperatur die Intensität steigern müßte, konnte dort nicht beobachtet werden. Zur genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse wurden nun die Beobachtungen auf ein größeres Material ausgedehnt, wobei vor allem darauf Rücksicht zu nehmen war, möglichst einfache Kombinationen, darunter auch Grundschiwingungen selbst, zu untersuchen.

Wir wählten für unsere Messungen drei Sulfate und zwei Silikate aus, und zwar Anhydrit (CaSO_4), Coelestin (SrSO_4), Baryt (BaSO_4), Muskowit [$\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$] und Klinochlor [$\text{AlMg}_5(\text{OH})_8(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$]. Gleichzeitig war dadurch die Gelegenheit gegeben, das Kombinationsschwingungsschema dieser Kristalle aufzustellen.

2. Versuchsanordnung. Die Messung bei hohen Temperaturen bis 300°C geschah in derselben Weise wie in I. Für tiefe Temperaturen wurde eine gegenüber I. im Prinzip ähnliche, aber in den Einzelheiten verbesserte Anordnung benutzt, die es gestattete, alternierende Messungen vorzunehmen; sie soll hier genauer beschrieben werden.

Der Apparat (Fig. 1) bestand aus einem Kupferzylinder von 2,5 mm Wandstärke, 70 mm Länge und 60 mm lichter Weite. An ihn waren drei 8 mm starke Kupferstäbe (*K*) angesetzt, die in drei Dewargefäße mit flüssiger Luft tauchten. Durch Wärmeleitung kühlte sich dann das Innere des Zylinders ab. Eine feststehende Kupferscheibe, die eine exzentrische, kreisförmige Öffnung von 18 mm Durchmesser besaß, teilte den Zylinder in zwei Abschnitte. An dieser Platte war dann eine drehbare Scheibe (*D*)

¹⁾ F. Matossi u. H. Brix, ZS. f. Phys. **92**, 303, 1934, zitiert als I.

befestigt. Sie trug zwei gleichgroße, symmetrische Blenden, deren eine durch den Kristall bedeckt wurde. Durch einen Anschlag wurde erreicht, daß sich der Ausschnitt der feststehenden Platte jeweils mit einer der beiden Blenden der beweglichen Scheibe deckte. Um die Luft im Absorptionsgefäß zu trocknen, waren in die beiden Kammern zwei Schälchen (*S*) mit zusammen etwa 16 cem P_2O_5 gestellt worden. Das Phosphorpentoxyd wurde täglich erneuert. Außerdem wurden die Kristalle vor jeder Messung bei tiefer Temperatur längere Zeit auf $200^{\circ}C$ erhitzt, um oberflächliche Spuren von Feuchtigkeit zu vertreiben. Die Stirnseiten des Zylinders bestanden aus Hartgummischeiben mit je einer Öffnung für den Durchtritt der Strahlung. Diese Aussparung wurde zunächst mit einer Sylvinplatte verschlossen. Da aber unsere Fenster (*F*) aus natürlichem Sylvin bei 3μ etwa 95% der einfallenden Strahlung absorbierten (teils infolge der bekannten Verunreinigungen durch NH_4Cl , teils infolge ihrer hygroskopischen Eigenschaften), wurden sie später entfernt und durch Glimmerfenster ersetzt. Um ein Beschlagen der Verschlussplatten zu verhüten, wurden sie durch ein darübergelegtes Gitter aus Nickelindraht geheizt. Diese Maßnahmen genügten, um Feuchtigkeitsniederschläge auf dem Meßkristall zu verhindern. Die Temperatur des Kristalls wurde durch ein Thermoelement (*Th*) gemessen, das sich in der freien Öffnung der feststehenden Platte befand. Unter Berücksichtigung der Fehlerquellen (nicht ganz gleichmäßige Abkühlung des Apparates, Erwärmung des Kristalls durch die Zustrahlung des Nernststiftes) ergab sich die Kristalltemperatur zu $-125^{\circ}C \pm 5^{\circ}$, also nicht ganz so niedrig wie in I. Der Verbrauch an flüssiger Luft war gering. Mit 2 Litern konnten 35 Punkte der Isothermen gemessen werden. Die Absorptionseinrichtung wurde durch einen Schnurzug, der durch die Öffnungen *Ö* in den Zylinder eintrat und der mit der drehbaren Scheibe verbunden war, vom Beobachtungsplatz aus betätigt. Die Reproduktionsfähigkeit der Ausschläge war, von thermischen und Nernstbrennerschwankungen abgesehen, sehr gut.

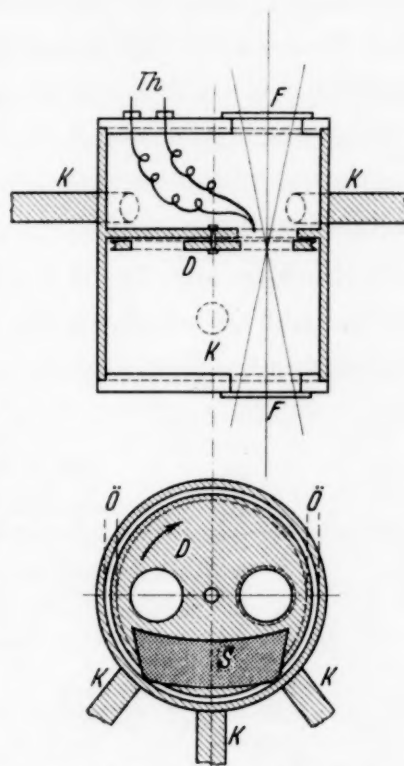


Fig. 1. Absorptionsgefäß für tiefe Temperaturen. Oben: Axialer Schnitt. Unten: Vorderansicht nach Wegnahme der Stirnplatte.

3. *Das Kombinationsschwingungsspektrum der Sulfate.* Zunächst ergab sich die Notwendigkeit, das Absorptionsspektrum der drei Sulfate Anhydrit, Baryt und Coelestin in dem Gebiet von 5000 bis 500 cm^{-1} (2 bis 20 μ) genauer zu untersuchen, um das Spektrum zu deuten, da hierüber nur überholte Messungen von W. W. Coblentz¹⁾ und orientierende von Schaefer und Thomas²⁾ vorliegen. Da Coblentz für das Gebiet von 10000 bis 1250 cm^{-1} (1 bis 8 μ) nur Steinsalzdispersion benutzte, sind seine Ergebnisse nicht genügend genau. Schaefer und Thomas dagegen haben von den drei genannten Sulfaten nur den Coelestin in dem Bereiche von 5000 bis 1660 cm^{-1} (2 bis 6 μ) untersucht.

Die Kristalle, die uns zur Verfügung standen, waren leider nicht von gleich guter Beschaffenheit. Die Plättchen, die von der Firma Dr. Steeg & Reuter hergestellt waren, hatten folgende Dicken: Anhydrit: 2,02 mm,

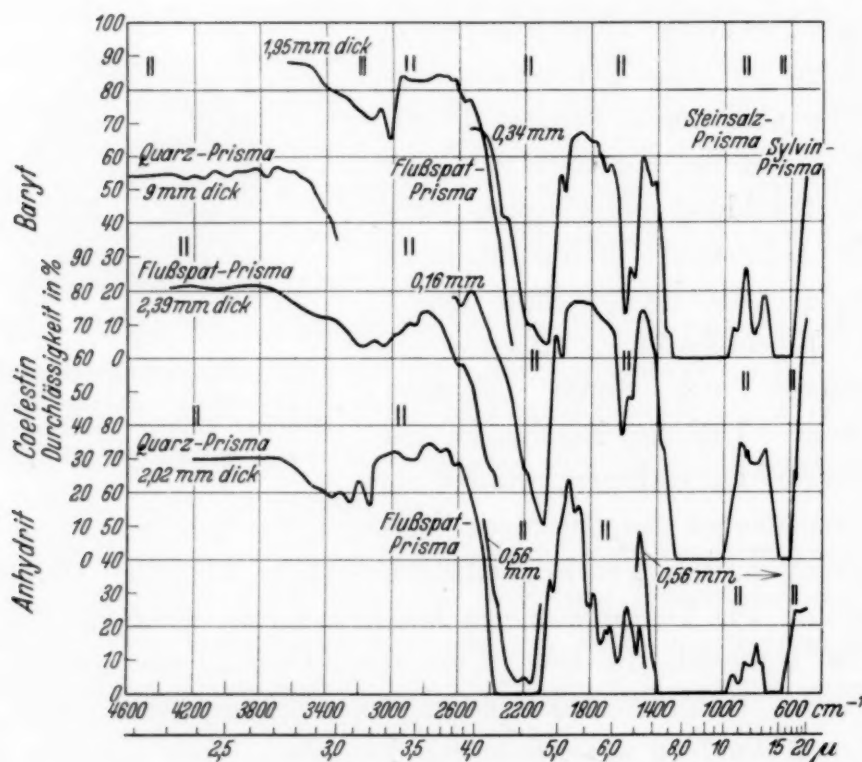


Fig. 2. Das Spektrum der Sulfate.

0,56 mm; Coelestin: 2,39 mm, 0,16 mm; Baryt: 9,0 mm, 1,95 mm, 0,45 mm und 0,34 mm. Sie waren zwar klar, zum Teil jedoch recht rissig, so daß nur relative Aussagen über die Durchlässigkeit möglich sind. Ausgezeichnet waren die Barytkristalle von 1,95 mm und 0,45 mm Dicke,

¹⁾ W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra, Part III. —

²⁾ Cl. Schaefer u. M. Thomas, ZS. f. Phys. **12**, 330, 1923.

ebenso gut der Coelestin von 0,16 mm. Die Kristalle, die alle zweiachsig sind, waren senkrecht zur ersten Mittellinie geschnitten, mit Ausnahme des Anhydrits von 2,02 mm, der $\parallel (100)$, und des Coelestins von 2,39 mm, der $\parallel (010)$ orientiert war.

In Fig. 2 ist die Durchlässigkeit der drei Sulfate in Abhängigkeit von der Wellenzahl für Zimmertemperatur angegeben.

An den Stellen, an denen die beiden aktiven, dreifachen Grundschrwingungen des SO_4 -Ions absorbieren, waren die benutzten Schichtdicken noch um ein Vielfaches zu groß. Es trat in einem großen Bereiche völlige Auslöschung ein. Diese Stellen sehr starker Absorption identifizieren wir mit den bekannten Reflexionsstellen bei 9 μ und bei 16 μ . Die beobachteten Reflexionsmaxima, die zum Teil mehrfach aufgespalten sind, lassen wir in der Tabelle 1 folgen, da die Größe ihrer Aufspaltung einen Anhalt gibt für die Deutung der von uns in den Oberschwingungen beobachteten Feinstruktur.

Tabelle 1. Reflexionsmaxima.

	Wellenzahl ν in cm^{-1} , Wellenlänge λ in μ							
	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ
Anhydrit ¹⁾ . .	1163	8,6	1099	9,1				
Coelestin ²⁾ . .	1198	8,35	1131	8,84	1105	9,05	635	15,75
Baryt ²⁾ . . .	1205	8,30	1120	8,93	1099	9,10	633	15,80

Tabelle 2. Ramanfrequenzen in cm^{-1} .

	ν_1 (inakt.)	ν_2 (akt.)	ν_3 (inakt.)	ν_4 (akt.)
Anhydrit ³⁾ . .	499	676	1019	1113, 1129, 1160
Coelestin ⁴⁾ . .	?	?	999	?
Baryt ⁴⁾ . . .	456	618, 641	985	1142

Um nun die Oberschwingungen berechnen zu können, benötigen wir noch die Frequenzen der inaktiven Schwingungen, die aus dem Raman-effekt bekannt sind. Wir geben sie in der Tabelle 2 gleichzeitig mit den im Raman-Effekt beobachteten aktiven Frequenzen wieder.

¹⁾ W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra, Part IV. —

²⁾ Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916. —

³⁾ F. Rasetti, Cim. (N. S.) **9**, 72, 1932. — ⁴⁾ Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin 1931, S. 348; Cl. Schaefer, F. Matossi, H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930; P. Krishnamurti, Ind. Journ. of Phys. **5**, 169, 1930.

Aus diesen vier Grundschwingungen, die dem $(\text{SO}_4)^{-2}$ -Radikal zugehören, müßten wir nun alle Ober- und Kombinationsschwingungen ableiten können. Dabei treten aber zwei Komplikationen ein: Aus den Reflexionsstellen kann man nur *annähernd* die Oberschwingungen berechnen, da ja die Reflexionsmaxima gegen die Absorptionsmaxima in charakteristischer Weise verschoben sind. Andererseits sind die Oberschwingungen mehr oder minder verstimmt, so daß man auch bei Benutzung der aus dem Raman-Effekt bekannten Eigenfrequenzen keine unbedingt zwingende Zuordnung erhält.

Tabelle 3. Kombinationen.

Anhydrit						Coelestin		
Inten- sität	λ in μ beob- achtet	ν in cm^{-1} beob- achtet	ν berechnet aus Komb.- Schwingung 430 (ν_1) 665 (ν_2) 960 (ν_3) 1075, 1115 (ν_4)	ν berechnet aus Raman- Effekt 499 \times 676 \times 1019 \times 1121, 1160 \times	Kombination	Inten- sität	λ in μ beob- achtet	ν in cm^{-1} beob- achtet
s. st.	14,60	685	665	676	ν_2	schw.	17,85	560
schw.	11,85	844	845		$2 \nu_3 - \nu_4 ?$	s. st.	15,90	630
schw.	10,99	912	900		$2 \nu_2 - \nu_1 ?$	schw.	12,35	810
s. st.	~ 9	~ 1100	1075, 1115	1121, 1160	ν_4	schw.	11,63	860
						s. st.	~ 9	~ 1100
m.	6,53	1532	1525	1639	$\nu_4 + \nu_1$	m.	6,46	1548
st.	6,13	1631	1625	1694	$\nu_2 + \nu_3$	st.	6,20	1612
schw.	5,89	1698	1760	1851	$2 \nu_2 + \nu_1$			
m.	5,76	1737	1740 (1720)	1797 (1741)	$\nu_4' + \nu_2, (2 \nu_4' - \nu_1)$			
m.	5,53	1808	1790 (1800)	1836 (1821)	$\nu_4'' + \nu_2, (2 \nu_4'' - \nu_1)$	schw.	$\sim 5,85$	~ 1700
schw.	5,30	1888	1995	2028	$3 \nu_2$			
schw.	4,94	2025	2035	2140	$\nu_4' + \nu_3$	schw.	5,07	1972
	4,64	2156	2150	2242			4,79	2088
st.	4,47	2236	2230	2320	$2 \nu_4$	st.	4,56	2192
							(4,17)	(2380)
schw.	3,82	2620	2580	2741	$2 \nu_4 + \nu_1$	schw.	3,87	2584
	3,70	2700	2660	2819				
schw.	3,48	2876	2855	2956	$2 \nu_4 + \nu_2$	schw.	3,50	2855
m.	3,18	3147	3110 3190	3261 3339	$2 \nu_4 + \nu_3$			
m.	3,07	3255	3225	3360	$3 \nu_4$	m.	3,28	3055
	2,98	3355	3345	3480			3,15	3184
							(2,94)	(3400)

\times im Ramaneffekt gemessen, \circ Reflexionsmaximum, Δ geschätzt.

Die beobachteten und die aus den Grundfrequenzen berechneten Kombinationsschwingungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Sie sind nach der einfachen Formel berechnet:

$$\nu_{\text{comb}} = \sum_n^{1 \dots 4} s_n \nu_n$$

(s_n sind positive und negative ganze Zahlen). $\nu_1 \dots \nu_4$ sind die Grundfrequenzen, deren kurzwelligste in drei Komponenten aufgespalten sein kann. Die zur Rechnung verwandten Grundschwingungen sind ebenfalls

ations- frequenzen der Sulfate.

Coelestin				Baryt					
ν in cm ⁻¹ beobachtet	ν berechnet aus Komb.-Schwingung	ν berechnet aus	Kombination	Intensität	λ in μ beobachtet	ν in cm ⁻¹ beobachtet	ν berechnet aus Komb.-Schwingung	ν berechnet aus	Kombination
	460 (ν_1) 660 (ν_2) 930 (ν_3) 1060 (ν_4)	460 Δ 635 \circ 999 \times 1198, 1131, 1105 \circ					470 (ν_1) 650 (ν_2) 950 (ν_3) 1050 (ν_4)	456 \times 618 } 630 \times 641 } 985 \times 1142 \times	
560	600	738	$\nu_4 - \nu_1?$						
630	660	635	ν_2	s. st.	15,65	640	650	630	ν_2
810	800		$2\nu_3 - \nu_4?$	schw.	12,35	810	830		$2\nu_2 - \nu_1?$
860	860		$2\nu_2 - \nu_1?$	schw.	10,81	925	850		$2\nu_3 - \nu_4?$
~ 1100	1060	1198	ν_4	s. st.	~ 9	~ 1100	1050	1085	ν_4
				schw.	6,99	1432	1420	1441	$\nu_1 + \nu_3$
1548	1520	1658	$\nu_4 + \nu_1$	m.	6,51	1536	1520	1598	$\nu_4 + \nu_1$
1612	1590	1634	$\nu_2 + \nu_3$	st.	6,27	1592	1600	1615	$\nu_2 + \nu_3$
~ 1700									
	1720	1833	$\nu_4 + \nu_2$	schw.	5,87	1704	1700	1772	$\nu_4 + \nu_2$
1972	1990	2197	$\nu_4 + \nu_3$	schw.	5,12	1955	2000	2127	$\nu_4 + \nu_3$
2088					4,82	2068			
2192	2120	2396	$2\nu_4$	st.	4,61	2160	2100	2284	$2\nu_4$
(2380)					4,32	2316			
2584	2580	2856	$2\nu_4 + \nu_1$	schw.	3,89	2570	2570	2740	$2\nu_4 + \nu_1$
2855	2780	3031	$2\nu_4 + \nu_2$	schw.	3,77	2650			
					~ 3,54	~ 2820	2750	2914	$2\nu_4 + \nu_2$
3055					3,32	3014			
3184	3180	3594	$3\nu_4$	m.	3,19	3135	3150	3426	$3\nu_4$
(3400)					(2,98)	(3350)			
				schw.	2,66	3762	3800	4056	$3\nu_4 + \nu_2$
				schw.	2,50	3997			
				schw.	2,41	4148	4200	4568	$4\nu_4$
					2,35	4252			

in die Tabelle eingetragen. Die daraus berechneten Kombinationsschwingungen sind in Spalte 5 zu finden. Aus den erwähnten Gründen ist die Übereinstimmung sehr schlecht. Um eine bessere Näherung zu erhalten, wurde nun wie folgt vorgegangen: Aus einigen Kombinationen zweiter Ordnung wurden die Grundschwingungen errechnet und so ausgeglichen, daß möglichst geringe Abweichungen auftraten. Die so „berechneten“ Grundschwingungen können also selbstverständlich keinen Anspruch darauf erheben, die wahren Werte darzustellen. Mit den so gefundenen Grundfrequenzen wurden dann *alle* Kombinationsschwingungen bestimmt. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist im großen und ganzen zufriedenstellend (siehe Spalte 4). Die Intensitäten sind qualitativ im Einklang mit der vorgesehenen Deutung. Bemerkenswert ist unter anderem, daß wir uns genötigt sahen, die stärkste Kombinationsschwingung einer Kombination zwischen einer aktiven und einer inaktiven Frequenz zuzuschreiben. Ein analoges Verhalten zeigen übrigens auch die Carbonate¹⁾, wo $\nu_0 + \nu_1$ und $2\nu_1$ etwa gleiche Intensität besitzen (ν_0 inaktiv, ν_1 aktiv).

Im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken: Beim Anhydrit fällt die Diskrepanz bei $2\nu_2 + \nu_1$ und $3\nu_2$ auf. Wahrscheinlich ist sie auf Rechnung einer starken Verstimmung der Oberschwingungen von ν_2 zu setzen. Beim Coelestin ist nur bei $2\nu_4 + \nu_2$ die Übereinstimmung relativ schlecht. Beim Baryt sind ähnliche Verhältnisse.

Die Deutung der schwachen Frequenzen zwischen 1100 und 500 cm^{-1} (9 bis $20\text{ }\mu$) ist nicht ganz eindeutig, da bei diesen Minimis die äußeren Schwingungen eine Rolle spielen könnten. Obwohl uns diese durch die Messungen von Liebisch und Rubens²⁾ bekannt sind, konnten wir Kombinationen mit den äußeren Schwingungen nicht sicherstellen, weil sich hier die Verstimmung anscheinend noch stärker bemerkbar macht. Die in der Tabelle 3 zur Diskussion gestellte Deutung einiger Minima als Differenzschwingungen innerer Frequenzen begegnet insofern gewissen Schwierigkeiten, als ihre Intensität verhältnismäßig groß ist. Immerhin ist es bemerkenswert, daß es gelingt, die Minima zwanglos einzuordnen.

Schließlich sei noch einiges über die Intensität der Oberschwingungen gesagt. Benutzt man als Maß für die Intensität das Integral $\int k_\nu d\nu$ (vgl. § 6), so erhält man für die Intensitätsverhältnisse der Oberschwingungen folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} \text{Baryt: } J_{4\nu_4} : J_{3\nu_4} : J_{2\nu_4} = 1 : 47 : 2800 & \text{Coelestin: } J_{3\nu_4} : J_{2\nu_4} = 1 : 50 \\ & J_{3\nu_4} : J_{2\nu_4} = 1 : 60 \quad \text{Anhydrit: } J_{3\nu_4} : J_{2\nu_4} = 1 : 33. \end{array}$$

¹⁾ Cl. Schaefer, C. Bormuth u. F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.

— ²⁾ Th. Liebisch u. H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 198.

Diese Ergebnisse stimmen mit den beim Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ erhaltenen größenordnungsmäßig überein.

4. Das Kombinationsschwingungsspektrum von Muskowit und Klinochlor.

Im Verlaufe von im hiesigen Institut unternommenen Reflexionsmessungen an Silikaten²⁾ tauchte der Wunsch auf, das genaue Absorptionsmaximum der kurzwelligen, aktiven Eigenfrequenz von wenigstens einem in Reflexion gemessenen Silikate festzustellen. Am geeignetsten erschienen uns Muskowit, $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$, und Klinochlor, $\text{AlMg}_5(\text{OH})_8(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$. Von diesen Mineralien kann man nämlich leicht sehr dünne Spaltblättchen herstellen. Es gelang uns dann auch, durch das Absorptionsmaximum bei 1000 cm^{-1} ($10\text{ }\mu$) hindurchzumessen. Daraufhin dehnten wir die Untersuchungen weiter aus; denn hier schien eine Möglichkeit gegeben zu sein, zwischen der Temperaturabhängigkeit dieser Schwingung und der ihrer Oberschwingungen zu vergleichen. Es wurde also zunächst wieder die Durchlässigkeit der beiden Silikate in dem Bereiche von 5000 bis 525 cm^{-1} (2 bis $19\text{ }\mu$) gemessen, um das Spektrum kennenzulernen und zu deuten. Beim Muskowit wurden Spaltblättchen von $0,13\text{ mm}$ und $5\text{ }\mu$, beim Klinochlor von $0,27\text{ mm}$ und $3\text{ }\mu$ Dicke benutzt. Die Anwendung größerer Schichtdicken als etwa $1/4\text{ mm}$ empfahl sich nicht, da ja die Glimmer bei Temperaturerhöhung aufblättern können und dann die Schichtdicken nicht mehr genügend gut definiert sind, bzw. bei zu großer Dicke nicht mehr plan sind. Die Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessungen zeigt die Fig. 3. Die gefundenen Minima sind in der Tabelle 4 verzeichnet.

Die mit den dünnen Blättchen bei $10\text{ }\mu$ gemessenen Kurven sind nicht auf Reflexionsverluste korrigiert worden. Wir haben sie vernachlässigt, weil das Absorptionsmaximum von dem Reflexionsmaximum deutlich getrennt ist und das Reflexionsvermögen außerdem gering ist. Ferner kann man die Blättchen wegen ihrer geringen Dicke außerhalb der starken Absorption als „schwarz“ ansehen. Infolgedessen müssen auch Interferenzeffekte fehlen. Tatsächlich haben wir mit diesen Blättchen zwischen 2000 und 500 cm^{-1} keine Andeutung einer Interferenzerscheinung gefunden.

Die Deutung der Minima ist hier wesentlich schwieriger als bei den Sulfaten. Tabelle 4 gibt eine mögliche Zuordnung an. Von der Grundschwingung bei 1000 cm^{-1} ($10\text{ }\mu$) fanden wir die Oktave und angedeutet die Duodezime. Um die dritte Oberschwingung noch besser herauszubekommen, hätte man noch bedeutend größere Schichtdicken anwenden müssen, was sich, wie oben erwähnt, hier nicht ausführen ließ. Weiterhin

¹⁾ Cl. Schaefer und R. Kern, ZS. f. Phys. **78**, 609, 1932. —

²⁾ Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, ZS. f. Phys. **89**, 210, 1934.

ist wahrscheinlich, daß bei 525 cm^{-1} ($19\text{ }\mu$) die Absorption durch die zweite aktive Grundschwingung beginnt. Da die beiden untersuchten Silikate OH-Gruppen besitzen, können wir diesen die Absorptionsbanden bei 1650 cm^{-1} ($6\text{ }\mu$) und bei 3300 cm^{-1} ($3\text{ }\mu$) zuschreiben: Ihre Lage stimmt größenordnungsmäßig mit der überein, die man bei anderen OH- bzw. H_2O -haltigen Substanzen gefunden hat. Auch bei 3900 könnte es sich um

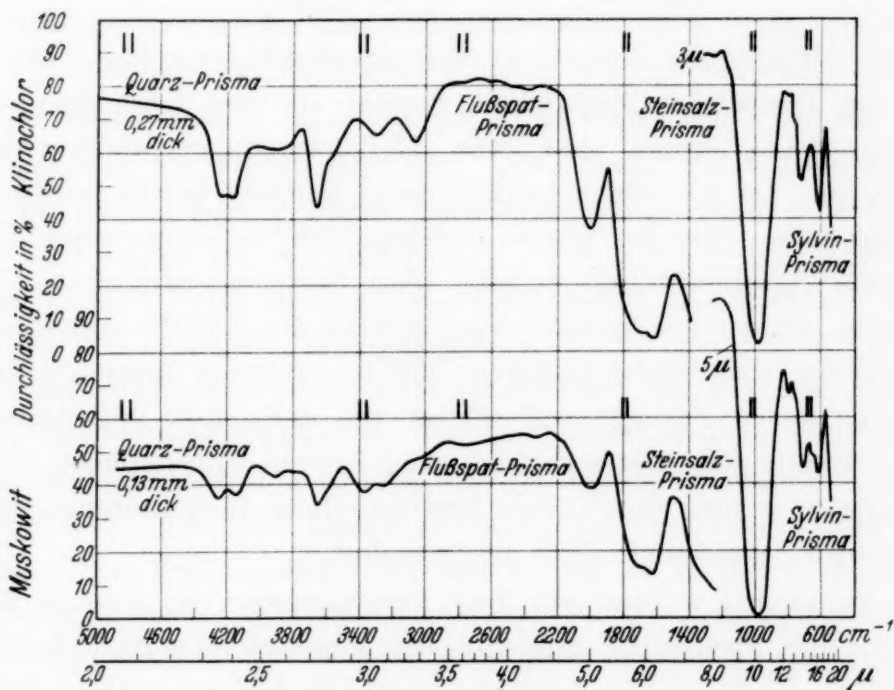


Fig. 3. Das Spektrum von Muskowit und Klinochlor.

eine OH-Schwingung handeln. Ob man die Minima zwischen 600 und 800 cm^{-1} in der vorgeschlagenen Weise deuten darf, ist wie bei den Sulfaten zweifelhaft. Nach den Erfahrungen, die bei den Reflexionsspektren der Silikate (vgl. Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, l. c.) gemacht worden sind, ist es durchaus möglich, daß hier Grundschwingungen vorliegen, die nicht der reinen SiO_4 -Gruppe, sondern anderen Bestandteilen der Glimmer zuzuschreiben sind. Die starken Minima bei 3652 und 4200 cm^{-1} bleiben völlig unerklärt: Für eine Oberschwingung haben sie eine zu große Intensität. Möglicherweise sind es solche Grundschwingungen, die mit dem Auftreten leichter Atome in den Glimmern zusammenhängen.

Bei den vorgeschlagenen Werten der Grundfrequenzen fällt nur der Wert $\nu_1 = 325\text{ cm}^{-1}$ ($30,8\text{ }\mu$) auf. In der Arbeit von Schaefer, Matossi und Wirtz ist diese inaktive Schwingung berechnet worden. Man erhielt zwei Lösungen: $\nu = 445$ und $\nu = 280\text{ cm}^{-1}$. Die Deutung des schwachen Minimums bei 650 cm^{-1} als $2\nu_1$ ist daher mit Vorbehalt aufzunehmen. Es

sei übrigens noch bemerkt, daß die Unsicherheit der Zuordnung der hier untersuchten Oberschwingungen die Schlüsse, die aus dem *Reflexions*-spektrum (l. c.) gezogen wurden, nicht beeinträchtigt.

Unsere Messungen erlauben ähnlich wie bei den Sulfaten eine Aussage über das Intensitätsverhältnis der Grundschwingung zur Oktave:

$$\text{Klinochlor: } J_{2\nu_4} : J_{\nu_4} = 1 : 470$$

$$\text{Muskowit: } J_{2\nu_4} : J_{\nu_4} = 1 : 300.$$

5. *Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorption.* Die Messungen der Temperaturabhängigkeit wurden an zwei Grundfrequenzen, 5 Oktaven, 3 Duodezimen und etwa 15 Schwingungen anderer Natur vorgenommen. Da, wie schon erwähnt, einige Kristalle bereits bei Zimmertemperatur Risse aufwiesen, war zu erwarten, daß bei Temperaturänderung eine erneute Verschlechterung aufträte. Um diesen unerwünschten Effekt zu beseitigen, wurden alle Kristalle durch Erwärmen auf 400° C vorbehandelt. (Die Meßtemperatur betrug höchstens 330° C.) Bei den Messungen traten dann keine neuen Sprünge auf. Selbst von dem stark aufgeblätterten Muskowit konnten nun gut reproduzierbare Kurven aufgenommen werden. Beim Anhydrit werden durch diese Vorbehandlung auch Störungen durch eine eventuelle Wasseraufnahme ausgeschaltet.

Die Messungen wurden wie folgt vorgenommen: Es wurden 20 bis 35 Punkte des Spektrums zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei hoher bzw. tiefer Temperatur aufgenommen (Isothermen). Hierauf folgte noch eine Kontrollmessung bei Zimmertemperatur. Wenn die vor und nach der Temperaturänderung gemessenen Durchlässigkeiten bei Zimmertemperatur befriedigend übereinstimmten, wurde die Meßreihe ausgewertet. Jedes untersuchte Durchlässigkeitsminimum wurde je nach der Größe des Temperatureffektes und der Übereinstimmung der einzelnen Meßreihen zwei- bis siebenmal bei hohen und drei- bis fünfmal bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Die erreichte Genauigkeit ist ziemlich verschieden. Sie ist bei starken Banden besser als bei schwachen.

An vielen Stellen des Spektrums wurden auch Isochromaten aufgenommen. Bemerkenswerte Ergebnisse zeigten sich nur zwischen + 20 und + 330° C. Die Isochromatenmessungen erfolgten auf zwei Arten: Wir untersuchten den Kristall beim Erwärmen und beim Abkühlen. Hierbei blieb die Kristalltemperatur hinter der vom Thermoelement angezeigten zurück, was sich in dem Auftreten einer „Hysteresisschleife“ bemerkbar machte. Die in die Fig. 20 und 21 (siehe unten) eingetragenen Isochromaten wurden während der Abkühlung gemessen, weil da die Verhältnisse besser

definiert sind als bei Erwärmung. Um aber noch sicherere Aussagen machen zu können, wurde eine zweite Art der Isochromatenmessung benutzt: Der Heizstrom wurde in Stufen eingeschaltet; nachdem die Temperatur konstant geworden war, wurde der betreffende Punkt gemessen. Die Messungen, die sehr zeitraubend waren, zeigten aber gegenüber dem zuerst genannten Verfahren keine wesentlichen Abweichungen (vgl. Fig. 22).

Um die Beobachtungen besser auswerten zu können, wurden die Durchlässigkeiten in die Extinktionskoeffizienten k umgerechnet. k ist wie in I definiert. Als Maß der Intensität einer Bande wurde das Integral $\int k_\nu d\nu$, erstreckt über die Breite der Linie, angesehen. Die Art der Auswertung läßt die Fig. 15 erkennen. Die schraffierte Fläche wurde dem Integral gleichgesetzt. Dieses Verfahren ist nur dann ganz berechtigt, wenn eine einzige Bande vorhanden ist. Zwei benachbarte Banden absorbieren in dem zwischen ihnen liegenden Gebiet gemeinsam. Wenn wir nun, wie dies in der Fig. 15 angedeutet ist, die Tangente ziehen, so erfassen wir damit nicht das ganze Absorptionsgebiet, sondern nur einen mehr oder minder großen Teil davon. Bei Temperaturerhöhung wird das Gebiet gemeinsamer Absorption größer, da die Linien im allgemeinen breiter werden. Der durch das Tangentenverfahren hervorgerufene Fehler wird also größer. Wir finden demzufolge eine zu kleine Temperaturabhängigkeit der Schwingungen. Übrigens wirkt auch falsche Strahlung verkleinernd auf den Effekt ein. Bei unseren Messungen machte sie sich nur bei den Maximis der Silikate bei 10μ bemerkbar. Sie wurde sorgfältig gemessen und in Rechnung gestellt.

Es sei hier auf eine Erscheinung hingewiesen, die bei der Auswertung von Absorptionskurven komplexer Maxima bezüglich der Intensität der Einzelmaxima von Bedeutung wird.

In der Fig. 5 z. B. ändert sich scheinbar das Intensitätsverhältnis der Teilmaxima sehr stark beim Übergang zu höheren Temperaturen. Das wahre Intensitätsverhältnis dieser Teilschwingungen braucht sich dabei aber keineswegs gewandelt zu haben. Wie die schematische Fig. 4 zeigt, kann man das Resultat darauf zurückführen,

daß bei höherer Temperatur bzw. stärkerer Dämpfung die Einzelbanden breiter werden. Infolge der Überlagerung der unsymmetrischen Einzelbanden wird dann das langwelligere Maximum überhöht. Die Flächen-

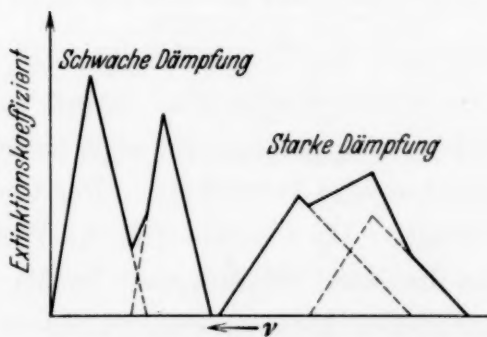


Fig. 4. Schematische Darstellung des Dämpfungseinflusses.

inhalte aller Kurven, sowohl der gestrichelt gezeichneten Einzelmaxima als auch der resultierenden ausgezogenen Kurven, sind dabei als von der Temperatur *unabhängig* angenommen. Bei der Diskussion ist daher immer das Verhalten der gesamten Schwingung, nicht das ihrer Komponenten, heranzuziehen.

6. *Diskussion der Ergebnisse.* Wir gehen nun näher auf die untersuchten Maxima ein (siehe die Fig. 5 bis 19). Die Kurven, die bei -125°C auf-

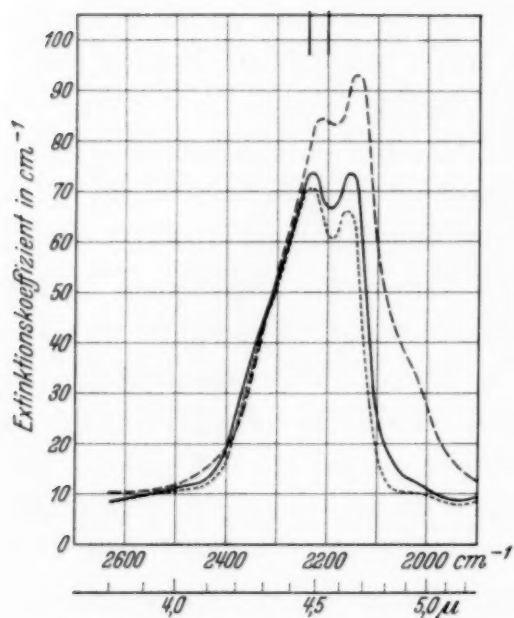


Fig. 5. Anhydrit, Oktave ($d = 0,56\text{ mm}$).
 -125°C . — $+20^{\circ}\text{C}$.
 --- $+330^{\circ}\text{C}$.

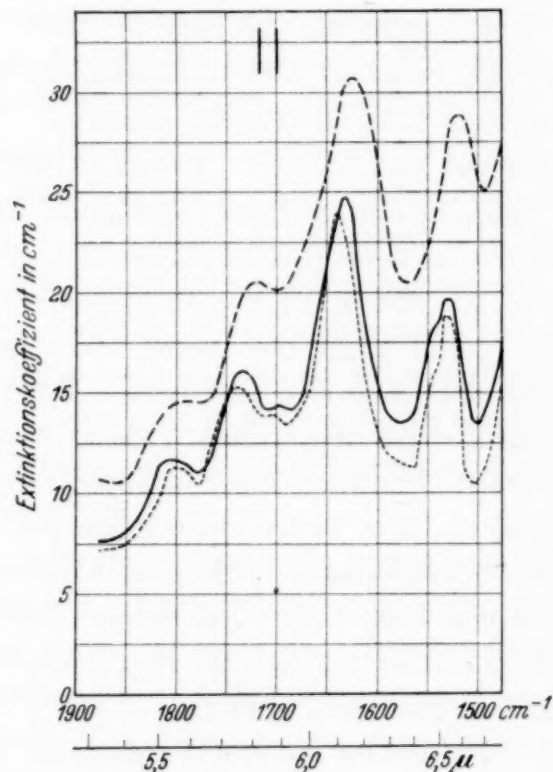


Fig. 6. Anhydrit, Kombinationschwingungen ($d = 0,99\text{ mm}$).

genommen worden sind, haben wir punktiert gezeichnet, die bei Zimmertemperatur gemessenen sind ausgezogen worden, die bei $+330^{\circ}\text{C}$ untersuchten sind gestrichelt. (Der Coelestin wurde bei $3\text{ }\mu$ nur auf 215°C erwärmt.) Als Abszisse sind die Wellenzahlen, als Ordinate die Extinktionskoeffizienten eingetragen. In der Tabelle 5 sind die Daten für die hauptsächlichsten Maxima zusammengestellt.

Nach der in der Einleitung angedeuteten Theorie müßte man bei den Oberschwingungen einen Anregungseffekt in dem Sinn erwarten, daß ihre Intensität mit steigender Temperatur größer wird, während die Intensität der Grundschwingungen annähernd konstant bleiben sollte. Die Tabelle 5 zeigt, daß tatsächlich bei einer Reihe von Kombinationsschwingungen

eine erhebliche Zunahme des Integrals zu verzeichnen ist. Insbesondere weisen die drei Oktaven der Sulfate (Fig. 5, 8, 11) ein sehr deutliches Anwachsen der Intensität mit steigender Temperatur auf. Sie ist bei $+300^{\circ}\text{C}$ um die Hälfte größer als bei -125°C (vgl. Tabelle 5). Der maximale Extinktionskoeffizient wächst ebenfalls erheblich an, während die Halbwertsbreiten nahezu konstant bleiben. Beim Baryt nimmt bei steigender Temperatur die Halbwertsbreite sogar etwas ab, was aber wohl auf den Einfluß der komplexen Struktur der Bande zurückzuführen sein dürfte.

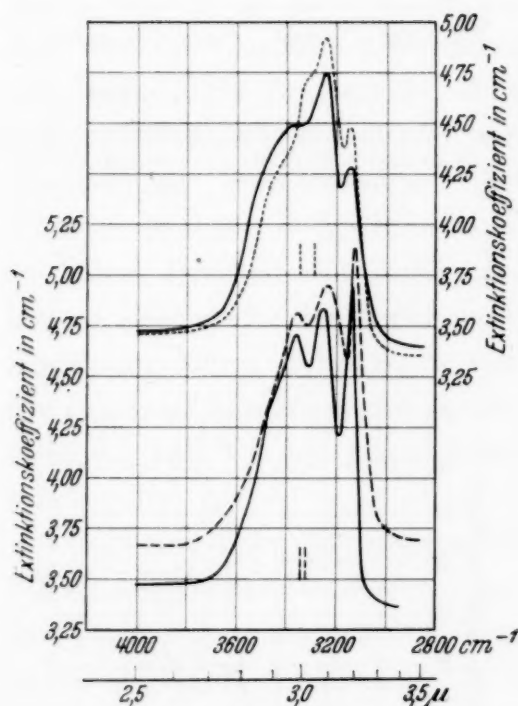


Fig. 7. Anhydrit, Duodezime
($d = 2,02\text{ mm}$).

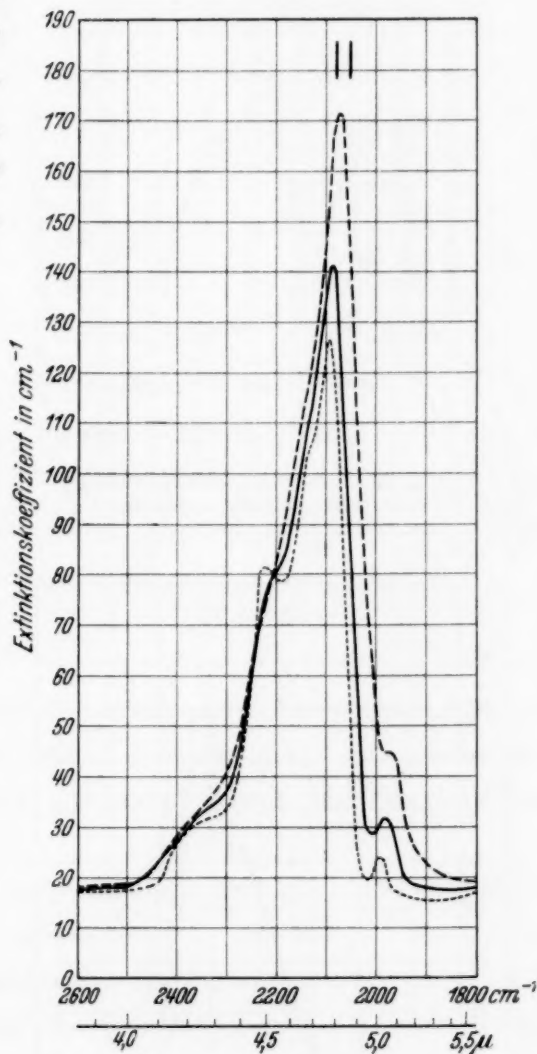


Fig. 8. Coelestin, Oktave
($d = 0,16\text{ mm}$).

Bei den Kombinationsschwingungen der Sulfate bei 1600 cm^{-1} ($6\text{ }\mu$) (vgl. Fig. 6, 9, 12) nimmt das Integral ebenfalls zu, jedoch verhältnismäßig schwächer als bei den Oktaven.

Zugleich mit dem Integral sollte eigentlich auch stets der maximale Extinktionskoeffizient größer werden. Dies ist aber nur bei wenigen Maximis der Fall. Denn neben der Anregung ist ja auch Dämpfung vorhanden, die ebenfalls temperaturabhängig ist. Da über die Temperaturabhängigkeit

der Dämpfung noch nichts Genaueres bekannt ist, nehmen wir in erster Näherung ein ähnliches Verhalten wie in Gasen an. Wenn diese Hypothese

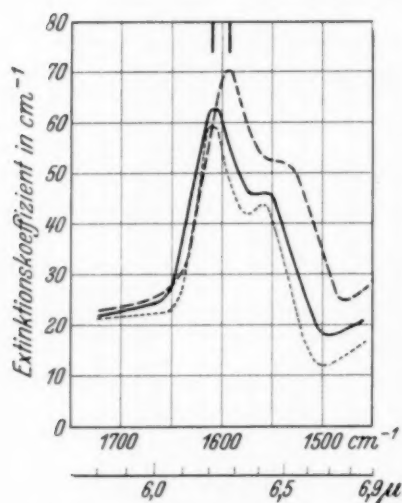


Fig. 9. Coelestin, Kombinations-schwingungen ($d = 0,16 \text{ mm}$).

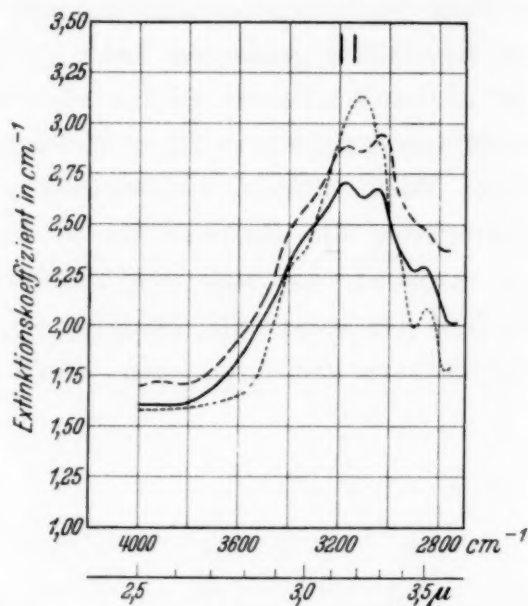


Fig. 10. Coelestin, Duodezime ($d = 2,39 \text{ mm}$) (hier --- + 215° C!).

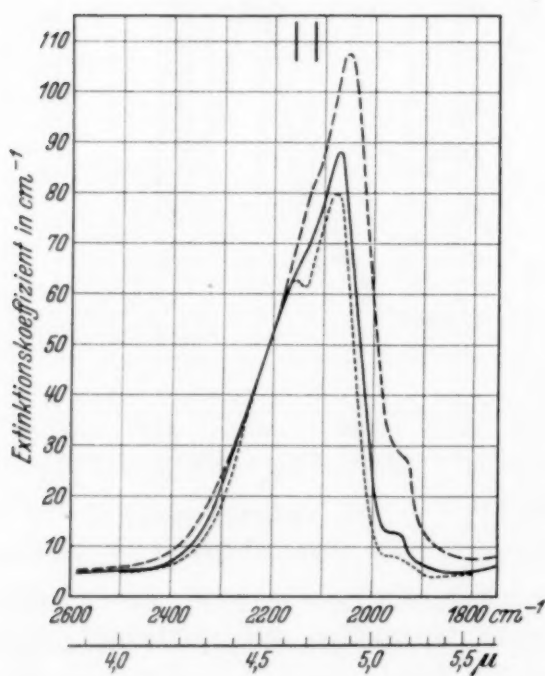


Fig. 11. Baryt, Oktave ($d = 0,45 \text{ mm}$).

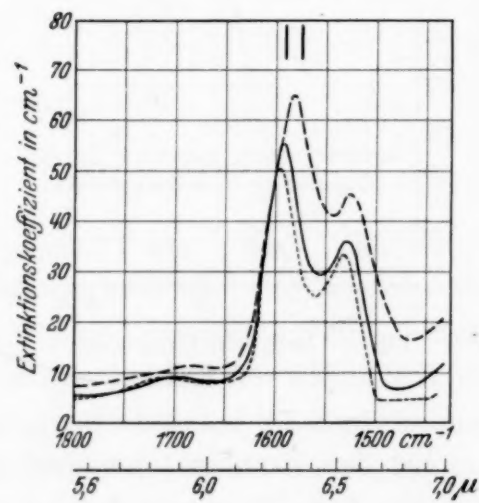


Fig. 12. Baryt, Kombinations-schwingungen ($d = 0,45 \text{ mm}$).

streng richtig wäre, würde dies bedeuten, daß eine Änderung des Integrals sicher anzeigt, daß außer der Dämpfung noch ein anderer Effekt beteiligt sein muß, denn in Gasen ist das Integral $\int k_\nu d\nu$ bei reinem Dämpfungseffekt

von der Temperatur unabhängig. Der maximale Extinktionskoeffizient sollte sich in diesem Fall ebenso wie bei den Gasen $\text{prop. } 1/\sqrt{T}$ ändern. Die Schwingung wird also durch die Dämpfung breiter und weniger intensiv. Im allgemeinen überlagern sich nun der Dämpfungs- und der Anregungseffekt. Bei den Oktaven überwiegt jedoch der Anregungseffekt stark.

In schwächerem Maße gilt dies auch von den Kombinationsfrequenzen bei 1600 cm^{-1} . Die Einzelmaxima verschwinden zwar infolge des Dämpfungseffektes, das Integral über die gesamte Schwingung nimmt aber so stark zu, daß man an der Existenz eines Anregungseffektes wohl nicht zweifeln kann; denn es ist nicht wahrscheinlich, daß die Zunahme des Integrals bei steigender Temperatur durch andere Ursachen vorgetäuscht wird. Verwischung von etwaiger Feinstruktur, wie sie z. B. bei Kohlensäure bei hohen Drucken eine Rolle spielt, kommt als Ursache der Zunahme der

Absorption kaum in Frage, da sich dann verschiedene Oberschwingungen der gleichen Grundfrequenz gleich verhalten sollten. Dies ist ersichtlich nicht der Fall, wie aus einem Vergleich der Oktaven mit den Duodezimen hervorgeht.

Nahezu reinen Dämpfungseffekt zeigen außer den in I untersuchten Schwingungen die Duodezimen der Sulfate (Fig. 7, 10, 13)¹⁾. Bei ihnen tritt sogar eine Abnahme des Integrals auf. Da bei reiner Dämpfung die Intensität konstant bleiben sollte, wäre die hier beobachtete Abnahme ein Zeichen dafür, daß die Dämpfung in Kristallen tatsächlich nicht genau denselben Gesetzmäßigkeiten folgt wie in Gasen. Andererseits ist es wegen der Unsicherheit, die das oben beschriebene Verfahren zur Berechnung von $\int k, d\nu$ gerade bei diesen Schwingungen hervorruft, möglich, daß die beobachtete Abnahme nur vorgetäuscht ist. Immerhin läßt sich mit

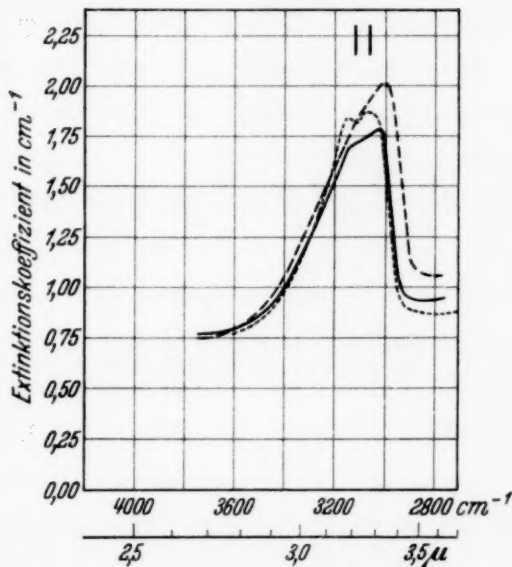


Fig. 13. Baryt, Duodezime
($d = 1,95\text{ mm}$).

¹⁾ Beim Anhydrit mußten bei -125°C erheblich breitere Spalte gewählt werden. Da infolge der geänderten Spaltbreiten die Intensitätsverteilung anders wurde, trugen wir für Zimmertemperatur beide Kurven auf. Sonst fielen aber bei allen Substanzen die Zimmertemperaturkurven, die mit der Apparatur für hohe bzw. tiefe Temperaturen erhalten wurden, zusammen.

Tabelle 5. (* Die Werte gelten für 215° C.)

			$\int k_p d\nu$ bei			k_{\max} bei		
			+ 330° C	+ 20° C	- 125° C	+ 330° C	+ 20° C	- 125° C
Anhydrit,	Duodez.	3 μ	416	480	490	1,25	1,46	1,50
"	Oktave	4,5 μ	19 400	469	13 200	82,0	1,35	62,5
"	Kombination	6 μ	1 170	940	900	21	65,5	22,5
Coelestin,	Duodez.	3 μ	394*	440	536	0,79*	0,93	1,44
"	Oktave	4,5 μ	26 680	21 400	18 360	153	124	110
"	Kombination	6 μ	4 260	3 760	3 520	46	43	42
Baryt,	Duodez.	3 μ	356	280	300	1,05	0,85	1,05
"	Oktave	4,5 μ	21 360	16 920	14 280	101	83	75,5
"	Kombination	6 μ	4 180	3 420	3 000	54	47	43
Muskowit,	Oktave	5 μ	2 480	3 340	3 520	20	22	24
"	OH-Schwingung	6 μ	19 080	17 760	17 600	88	84	84
"	Grundschiwingung	10 μ	1 072 000	1 000 000	984 000	8 600	8 600	8 600
Klinochlor,	Oktave	5 μ	2 240	2 880	2 960	16,8	19,4	21,0
"	OH-Schwingung	6 μ	17 760	14 960	16 560	74	75	74
"	Grundschiwingung	10 μ	1 456 000	1 404 000	1 374 000	11 100	11 600	12 200
Halbwertsbreite in cm ⁻¹ bei								
			+ 330° C	+ 20° C	- 125° C	$k_{\max} \times$ Halbwertsbreite bei		
			+ 330° C	+ 20° C	- 125° C	+ 330° C	+ 20° C	- 125° C
Anhydrit,	Duodez.	3 μ	440	378	275	550	552	412
"	Oktave	4,5 μ	262	410	210	21 500	553	13 100
"	Kombination	6 μ	56	233	39	1 175	15 300	880
Coelestin,	Duodez.	3 μ	~ 580*	540	325	~ 470*	970	467
"	Oktave	4,5 μ	145	140	135	22 100	502	14 800
"	Kombination	6 μ	100	88	83	4 600	17 350	3 480
Baryt,	Duodez.	3 μ	300	290	285	315	3 800	288
"	Oktave	4,5 μ	190	195	197	19 200	246	14 900
"	Kombination	6 μ	98	70	63	5 270	16 200	2 740
Muskowit,	Oktave	5 μ	140	165	146	2 800	3 300	3 500
"	OH-Schwingung	6 μ	220	208	208	19 300	3 640	17 500
"	Grundschiwingung	10 μ	108	106	100	930 000	17 500	860 000
Klinochlor,	Oktave	5 μ	130	157	142	2 180	915 000	2 980
"	OH-Schwingung	6 μ	230	224	216	17 000	3 050	16 000
"	Grundschiwingung	10 μ	118	110	102	1 310 000	16 800	1 200 000

Sicherheit behaupten, daß bei 3μ der Dämpfungseffekt wesentlich überwiegt¹⁾.

Leider war es nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit einer der Grundschrwingungen der Sulfate zu messen. Für sie würde der Dämpfungseffekt allein maßgebend sein, wenn man von den Untersuchungen von Pohlman (l. c.) und Fock (l. c.) an einigen anderen Sulfaten auf die von uns untersuchten Kristalle schließen darf.

Es erscheint zunächst überraschend, daß die Duodezime einen so wesentlich schwächeren Anregungseffekt zeigt als die Oktave. Eine genauere Betrachtung auf Grund der Kallmann-Gordonschen Theorie lehrt aber, daß dieses Verhalten nicht im Widerspruch zur Theorie steht.

Kallmann und Gordon haben die Dispersion des anharmonischen Oszillators unter Vernachlässigung der Dämpfung berechnet, wobei sie in den Kraftansatz neben dem linearen ein quadratisches Glied einfügten. Man erhält so nach bekannten Näherungsmethoden neben der Grundschrwingung die Oktave. Wir erweitern den Ansatz nun durch ein kubisches Glied und berechnen den Brechungsindex in der gleichen Weise bis zur nächsten Näherung. Es ist von vornherein klar, daß die Theorie infolge der erwähnten Vernachlässigung nicht mehr als Anhaltspunkte für die zu erwartenden Größenordnungen geben kann.

Die Bewegungsgleichung lautet²⁾:

$$\ddot{\xi} + \nu_0^2 \xi + \beta \xi^2 + \frac{\beta^2}{\nu_0^2} \xi^3 = c \cos \nu t,$$

ξ = Verschiebung aus der Ruhelage, ν_0 = Eigenfrequenz, ν = auffallende Frequenz, β = „Anharmonizitätskonstante“, c = konst.

Unter Übergehung der Einzelheiten der Rechnung sei gleich das Endergebnis für den Brechungsindex angegeben:

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \text{const} \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} \left[1 + \frac{\beta^2 \bar{A}^2}{\nu_0^2 - \nu^2} \left(\frac{2}{4\nu_0^2 - \nu^2} - \frac{1}{2\nu_0^2} \right) + \frac{\beta^4 \bar{A}^4}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} \cdot \frac{11}{8\nu_0^4} (3\nu_0^2 + \nu^2) \frac{1}{9\nu_0^2 - \nu^2} \right].$$

¹⁾ Es sei nochmals erwähnt, daß die Genauigkeit der Messungen infolge der großen Durchlässigkeit bei den Duodezimen nicht sehr groß ist. Derselben relativen Änderung von k entspricht nämlich bei kleiner Absorption eine kleinere relative Änderung der Durchlässigkeit D als bei großer Absorption; denn es ist $\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta k}{k} \cdot \ln \frac{1}{D}$. Natürlich darf D auch nicht zu klein sein, da sonst aus Intensitätsgründen die Messung unmöglich wird. — ²⁾ Die Division durch ν_0^2 im kubischen Glied ist aus Dimensionsgründen notwendig.

Dabei ist $\bar{A}^2 = \frac{2kT}{\nu_0^2 \mu}$ ein Maß für den Anregungszustand der freien Schwingung. Dies gilt natürlich nur, solange man rein klassisch rechnen kann, da nur dann $\bar{A}^2 \sim T$ ist (μ = Masse, k = Boltzmannsche Konstante, T = abs. Temperatur, $\bar{A}^4 \cong (\bar{A}^2)^2$).

Das erste Glied entspricht der üblichen nullten Näherung, das zweite Glied ist bis auf eine kleine, durch den erweiterten Ansatz bedingte Abweichung, das von Kallmann und Gordon berechnete, das dritte ist neu hinzugekommen. Es ist wohl berechtigt, als Maß für die Größenordnung der Intensitäten die Faktoren der Glieder $1/(\nu_0^2 - \nu^2)$, $1/(4\nu_0^2 - \nu^2)$ und $1/(9\nu_0^2 - \nu^2)$ anzusehen. Man erhält so die Verhältnisse:

$$\begin{aligned} J_{\nu_0} : J_{2\nu_0} : J_{3\nu_0} &= 1 : \left[\frac{2\beta^2 \bar{A}^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} \right]_{\nu=2\nu_0} : \left[\frac{\beta^4 \bar{A}^4}{(\nu_0^2 - \nu^2)^3} \cdot \frac{11}{8\nu_0^4} (3\nu_0^2 + \nu^2) \right]_{\nu=3\nu_0} \\ &= 1 : \frac{2\beta^2 \bar{A}^2}{9\nu_0^4} : \frac{33}{1024} \frac{\beta^4 \bar{A}^4}{\nu_0^8}. \end{aligned}$$

Vermöge \bar{A}^2 ist die Intensität der Oktave proportional T , die der Duodezime proportional T^2 . Zum Vergleich der Anregungseffekte bei Oktave und Duodezime kommt es nun darauf an, die *relative* Änderung von J mit der Temperatur zu berechnen, d. h. $\frac{1}{J} \frac{dJ}{dT}$. Die Größenordnung von $\beta^2 \bar{A}^2 / \nu_0^4$ läßt sich leicht aus dem beobachteten Intensitätsverhältnis $J_{3\nu_0} : J_{2\nu_0}$ abschätzen. Man erhält für sie etwa den Wert 10^{-1} . Ebenso folgt ohne weiteres $\frac{1}{J} \frac{dJ}{dT}$; dies hat für *mittlere* Temperaturen (300° abs.) sowohl für die Oktave als auch die Duodezime die gleiche Größenordnung von etwa $\frac{1}{2} \cdot 10^{-2}$. Bei höheren Temperaturen wird der Effekt noch kleiner. Die berechnete Größe des Effektes ist nach Tabelle 5 in guter Übereinstimmung mit den bei den Oktaven beobachteten Werten.

Die Theorie liefert also das Resultat, daß der Anregungseffekt bei der Duodezime keineswegs von höherer Größenordnung als bei der Oktave ist. Da nun jene stärker gedämpft ist als die Oktave, wie einerseits aus den Halbwertsbreiten folgt, andererseits auch theoretisch plausibel erscheint, dürfte damit wenigstens qualitativ das von uns beobachtete Verhalten geklärt sein.

Wir wenden uns nun den *Silikaten* zu (Fig. 14 bis 19). Bei ihnen war es auch möglich, die Grundfrequenzen zu untersuchen.

Bei den Silikaten konnten wir kein Maximum finden, bei dem ein ausgeprägter Anregungseffekt vorgelegen hätte. Am auffälligsten ist, daß

hier sogar bei der Oktave das Integral nicht zu- sondern abnimmt, was ähnlich wie bei der Duodezime der Sulfate zu erklären wäre. Ein eventuell vorhandener Anregungseffekt ist hier also durch den Dämpfungseffekt vollkommen verdeckt. Die Grundschrwingungen zeigen nur geringe Temperaturabhängigkeit, wie zu erwarten war. Der Habitus der Schwingung

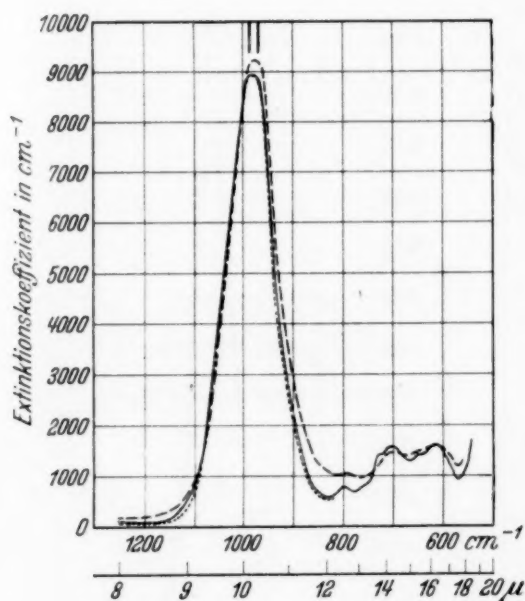


Fig. 14. Muskowit, Grundschrwingung ($d = 5 \mu$).
 -125°C . — $+20^{\circ} \text{C}$.
 --- $+330^{\circ} \text{C}$.

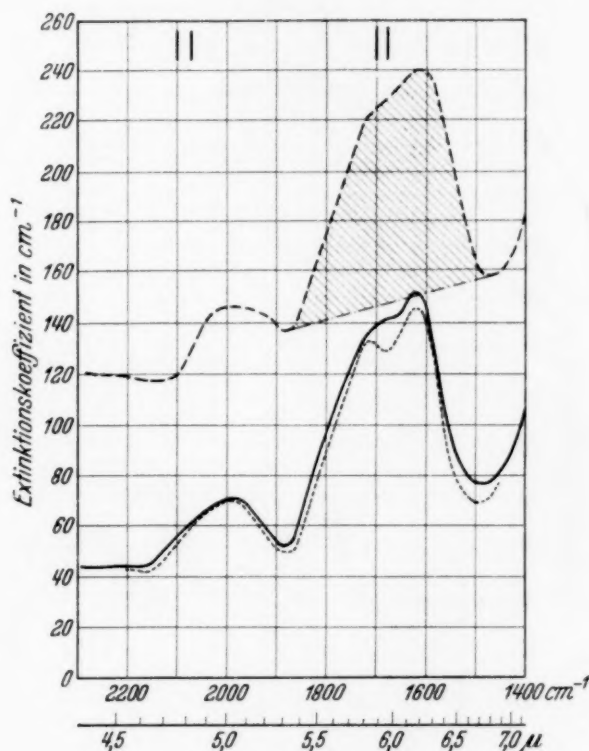


Fig. 15. Muskowit, OH-Grundschrwingung, Oktave von ν_4 ($d = 0,13 \text{ mm}$).

bei 1000 cm^{-1} wird nur durch den Einfluß der Dämpfung gewandelt. Ähnliche Verhältnisse findet man bei den Schwingungen bei 1600 cm^{-1} , die wir einer OH-Grundschrwingung zuordnen (vgl. Fig. 15, 18). Sie zeigen ebenfalls nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Auch bei den Schwingungen 600 bis 800 cm^{-1} können wir einen nahezu reinen Dämpfungseffekt verzeichnen. Bei den kurzwelligen Maximis herrschen dagegen sehr komplizierte Verhältnisse. Ihren Verlauf im einzelnen können wir nicht erklären.

Im kurzwelligen Gebiet der Glimmer fällt sofort auf, daß die bei tiefer und bei Zimmertemperatur aufgenommenen Kurven eng benachbart liegen; die bei 330°C gemessenen Punkte sind dagegen ganz isoliert. Wir haben im Hinblick hierauf in dem ganzen Gebiet von 10000 bis 800 cm^{-1} Isochromaten untersucht. Alle Isochromaten, von denen in den Fig. 20 bis 22 nur wenige Beispiele gezeichnet sind, zeigen einen Knick, der beim

Muskowit bei etwa $+80^{\circ}\text{C}$, beim Klinochlor um etwa 25°C höher liegt und der von der Wellenlänge unabhängig ist. Die Ursache für diesen Sprung in den Isochromaten ist noch unbekannt. Genauere Anhaltspunkte für einen Umwandlungspunkt, der dem der Ammoniumsalze bei etwa -40°C

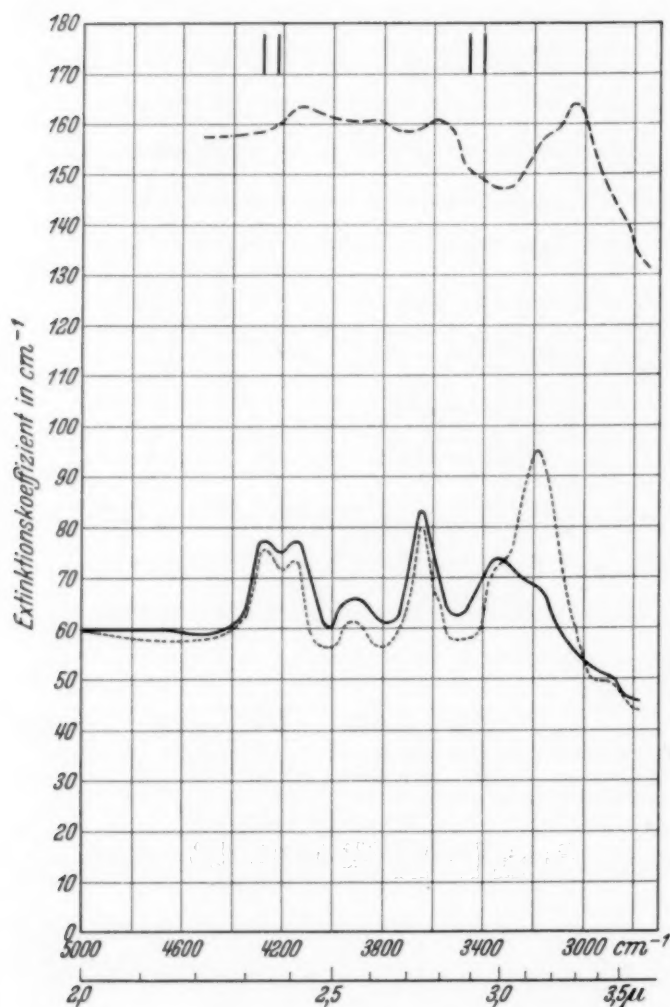


Fig. 16. Muskowit, kurzwelliges Gebiet ($d = 0,13\text{ mm}$).

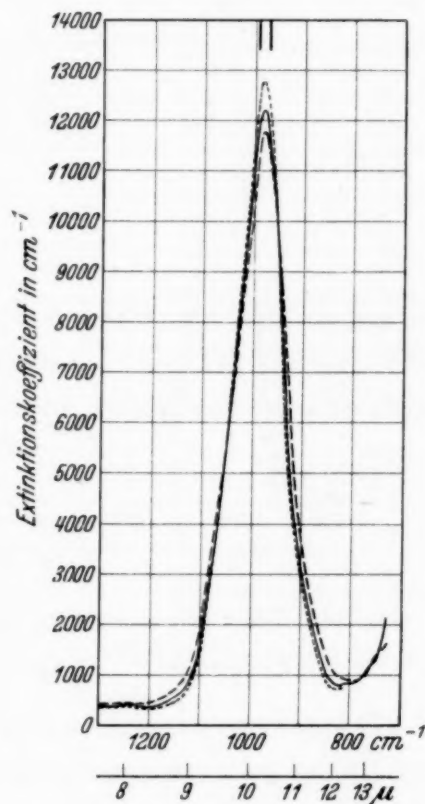


Fig. 17. Klinochlor, Grundschwingung ($d = 3\text{ }\mu$).

analog ist, wo ja ein ähnlicher Sprung in der Isochromate beobachtet wurde¹⁾, konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Möglicherweise spielt hier der Wassergehalt des Glimmers eine Rolle. Es sei noch erwähnt, daß die *Sulfate* geradlinige Isochromaten aufweisen, wie es unabhängig von uns auch von J. Fock²⁾ festgestellt wurde.

¹⁾ L. Wilberg, ZS. f. Phys. **64**, 304, 1930; R. Pohlman, ebenda **79**, 394, 1932; G. Hettner u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 293, 1928.

— ²⁾ J. Fock, ZS. f. Phys. **90**, 38, 1934.

Es taucht hier die Frage auf, warum sich bei den Sulfaten der Dämpfungseinfluß weniger bemerkbar macht als bei den anderen Kristallen. Das muß in den spezifischen Eigenschaften der Moleküle bzw. ihrer Gitter begründet sein. Das Gitter der Sulfate ist gegen chemische und physikalische Einwirkungen recht widerstandsfähig. Der Kalkspat dagegen ist bei etwa 800° C vollkommen in CaO und CO₂ aufgespalten, und die Glimmer sind wiederum sehr leicht deformierbar, so daß es durchaus möglich erscheint, daß aus diesem Zusammenhang heraus beim Kalkspat und Glimmer ein stärkerer Dämpfungseinfluß resultiert. Es sei noch bemerkt, daß auch bei dem weniger stabilen Anhydrit der Dämpfungseinfluß wesentlich größer erscheint als bei den beiden anderen Sulfaten. Besonders deutlich geht dies aus dem Verhalten der Halbwertsbreite hervor (vgl. Tabelle 5), die beim Anhydrit mit der Temperatur stark zunimmt, während sie bei den Oktaven des Coelestins und des Baryts nahezu konstant bleibt.

Wir besprechen im folgenden an Hand unseres Materials noch einige spezielle Fragen. Alle Maxima zeigen bei steigender Temperatur eine mehr oder weniger große Wellenlängenänderung. Bei den Grundschiwingungen ist diese Wanderung, die im allgemeinen nach langen Wellen zu erfolgt, auf die Verringerung der Bindungsfestigkeit zurückzuführen. Bei den

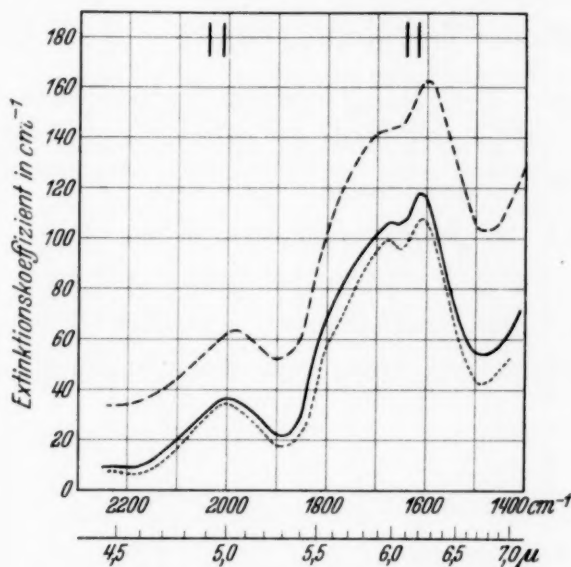


Fig. 18. Klnochlor, OH-Grundschwingung, Oktave von ν_4 ($d = 0,27$ mm).

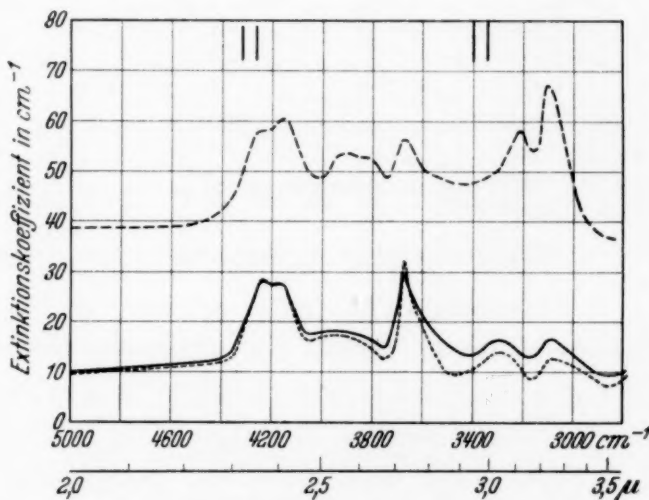


Fig. 19. Klnochlor, kurzwelliges Gebiet ($d = 0,27$ mm).

Oberschwingungen kann noch eine Temperaturabhängigkeit der Verstimmung der Oberschwingungen hinzukommen. Bei den kurzwelligen Silikatbanden verschiebt sich das Absorptionsmaximum anscheinend nach höheren Frequenzen.

Diese Wellenlängenverschiebungen lassen eine einfache Deutung der von Rubens und Hertz¹⁾ an Quarz und Flußspat erhaltenen Ergebnisse zu. Ihre Messungen, die von P. P. Ewald²⁾ in übersichtlicherer Form dargestellt wurden, ergaben bei Quarz und bei Flußspat das merkwürdige Resultat der Existenz zweier Arten von Isochromaten,

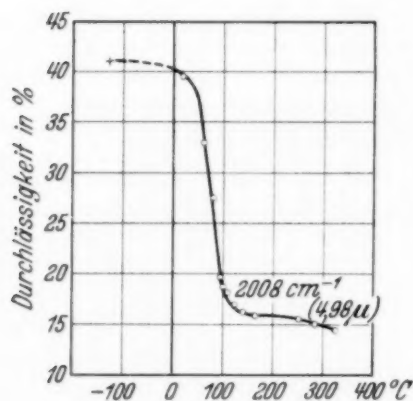


Fig. 20. Muskowit, Isochromate.

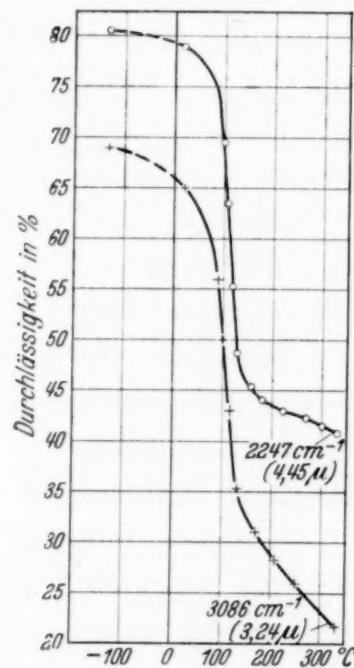


Fig. 21. Klinochlor, Isochromaten.

nämlich solcher, deren Extinktionskoeffizient noch vor Erreichen des absoluten Nullpunktes verschwindet, und solcher, bei denen beim Nullpunkt eine „Grundabsorption“³⁾ übrigbleibt. Diese Messungen wurden von Reinkober und Kipcke⁴⁾ bei Quarz und Flußspat auf eine größere Zahl von Wellenlängen ausgedehnt. Sie erhielten entsprechende Resultate: Die Isochromaten auf der kurzwelligen Seite des Durchlässigkeitsminimums zeigen „Grundabsorption“.

Die Isochromaten der von uns untersuchten Banden weisen nun, wenn sich das Maximum mit steigender Temperatur nach längeren Wellen

¹⁾ H. Rubens u. G. Hertz, Berl. Ber. 1912, S. 256. — ²⁾ P. P. Ewald, Naturwissensch. 10, 1057, 1922. — ³⁾ Das Auftreten einer Grundabsorption wird allerdings aus einer Extrapolation erschlossen. — ⁴⁾ O. Reinkober u. H. Kipcke, ZS. f. Phys. 48, 205, 1928.

verschiebt, auf der langwelligen Seite einen zu starken, auf der kurzwelligen Seite einen zu schwachen Anstieg des Extinktionskoeffizienten auf. Man vergleiche z. B. Fig. 11 und betrachte hier die Temperaturabhängigkeit bei den Wellenlängen 4,5 und 5,0 μ . Bei 4,5 μ wird „Grundabsorption“ vorgetäuscht, denn dort ist praktisch der Extinktionskoeffizient von der Temperatur unabhängig, während bei 5,0 μ k sehr stark abnimmt, also keine Grundabsorption vorhanden ist. Die Annahme einer wahren Grundabsorption würde sich bei einer solchen Interpretation der Rubens-Hertzschen Messungen erübrigen. Der Unterschied zwischen den Isochromaten auf der kurz- und langwelligen Seite der Schwingung würde also nur auf der Form der Bande beruhen.

Ferner sei noch kurz eingegangen auf den von Reinkober und Kipcke (l. c.) definierten Temperaturkoeffizienten¹⁾. Wir wollen uns seinen Verlauf beim Klinochlor näher

betrachten: Bei 1200 cm^{-1} ist er größer als 1, bei 1040 cm^{-1} wird er gleich 1, um dann in der Nähe der Eigenschwingung unter 1 herabzusinken. Bei 950 cm^{-1} geht er wiederum durch den Wert 1 hindurch, um nun relativ groß zu werden. Er zeigt hier also einen ähnlichen Verlauf wie der Brechungsexponent. Im Absorptionsmaximum durchläuft der Temperaturkoeffizient ein Minimum. Sein Maximum erreicht er beim Klinochlor erst bei einer Wellenzahl von etwa 850 cm^{-1} . Wir kommen hier also zu ganz ähnlichen Ergebnissen, wie wir sie bei Flußspat und Kalkspat (vgl. I) erhalten haben.

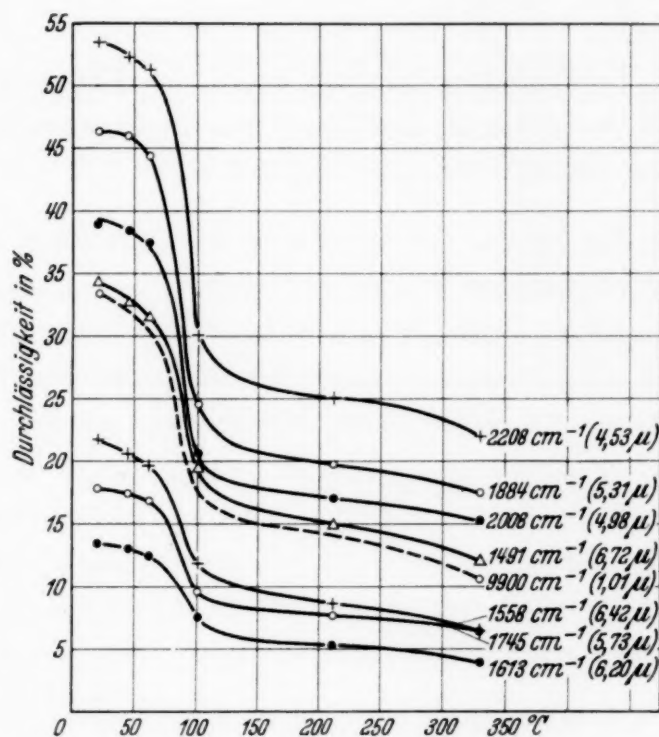


Fig. 22. Muskowit, Isochromaten.

¹⁾ Der Temperaturkoeffizient ist dabei definiert als das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei hoher und tiefer Temperatur.

7. *Zusammenfassung.* Es wurden die Absorptionsspektren von drei Sulfaten und zwei Glimmern in dem Gebiet von 2 bis 20 μ untersucht und gedeutet.

Von etwa 20 Schwingungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Absorption zwischen -125°C und 300°C gemessen. Bei den Oktaven der Sulfate ergab sich ein eindeutiger „Anregungseffekt“. Im allgemeinen überlagern sich jedoch Anregung und Dämpfung in komplizierter Weise. Bei den Glimmern wurde bei etwa 100°C ein „Umwandlungspunkt“ gefunden.

Schließlich wurde die Frage der Existenz einer „Grundabsorption“ und der Verlauf des Temperaturkoeffizienten im Absorptionsmaximum einer Eigenschwingung besprochen.

Die beiden vorliegenden Arbeiten wurden im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer schulden wir aufrichtigen Dank für sein den Arbeiten entgegengebrachtes großes Interesse und für die Überlassung der Mittel seines Institutes.

Breslau, Oktober 1934.

Zur Frage der Äquivalenz von Lichtquanten und Korpuskelpaaren.

Von **Gregor Wentzel** in Zürich.

(Eingegangen am 15. Oktober 1934.)

Im Sinne einer von L. de Broglie gegebenen Anregung wird versucht, die Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes auf einen wellenmechanischen Formalismus zurückzuführen, in welchem nur Korpuskeln auftreten, die einer Wellengleichung nach Art der Dirac-Gleichung gehorchen.

§ 1. *Problem und Methode.* L. de Broglie¹⁾ hat bemerkt, daß man aus den Diracschen Wellenfunktionen spinbegabter Teilchen ein Tensorfeld konstruieren kann, das die Eigenschaften eines elektromagnetischen Vakuumfeldes besitzt. Diese Bemerkung hat die Hoffnung geweckt, daß es möglich sein sollte, die Quantenelektrodynamik in eine solche Form zu kleiden, daß die bisherige Rolle der Lichtquanten nunmehr von Partikeln oder Partikelpaaren übernommen würde, die sich in höherem Maße nach Art gewöhnlicher materieller Korpuskeln (etwa ähnlich den Diracschen Elektronen) benehmen, und daß man so auf wellenmechanischer Basis zu einer neuartigen „unitären“ Theorie von Materie und Feld gelangen könnte.

Ein Versuch zur Durchführung eines derartigen Programms soll im folgenden unternommen werden: Wir wollen zeigen, daß die Grundgleichungen der Quantenelektrodynamik in der Tat aus einem Formalismus abgeleitet werden können, in welchem die elektromagnetischen Feldgrößen als Operatoren auftreten, die die Erzeugung und Vernichtung von *Korpuskelpaaren* darstellen. Freilich soll nicht behauptet werden, daß der hier versuchte Ansatz der einzig mögliche sei, der jenem Programm gerecht wird; vielmehr möchten wir lediglich die *Existenz* eines wellenmechanischen Formalismus nachweisen, der demjenigen der bisherigen Quantenelektrodynamik äquivalent ist. Selbstverständlich enthält ein solcher Formalismus notwendigerweise auch die gleichen Schwierigkeiten wie die bisherige Theorie, und es ist eine weitere (hier nicht zu diskutierende) Frage, ob eine allgemeinere Fassung der Theorie hinsichtlich jener Schwierigkeiten einen Fortschritt erhoffen läßt.

¹⁾ L. de Broglie, C. R. **195**, 536, 577, 1932; **197**, 1377, 1933.

Was den Charakter der Korpuskelpaare anlangt, welche die Lichtquanten ersetzen sollen, so wäre es naheliegend, den einen Partner eines Paares jeweils mit einer „Partikellücke“ im Sinne der Diracschen „Löchertheorie“ zu identifizieren. Indessen würde die Einführung dieser Theorie in ihrer heutigen Form weitere formale Komplikationen und Schwierigkeiten mit sich bringen, und wir haben deshalb vorgezogen, die Diracsche Theorie des Spinelektrons in ihrer ursprünglichen Form zur Grundlage zu wählen (d. h. immer nur eine endliche Anzahl von Energieniveaus als „besetzt“ anzusehen). Wir betrachten also jedes Paar als ein echtes Korpuskelpaar und haben demnach die Prozesse der Erzeugung und Vernichtung solcher Paare („Emission und Absorption von Licht“) grundsätzlich in ähnlicher Weise zu beschreiben, wie dies Fermi¹⁾ bereits in seiner Theorie des radioaktiven β -Zerfalls (Erzeugung eines Elektrons und eines „Neutrino“ bei gleichzeitigem Quantensprung des Restsystems) getan hat. Es wird sich zeigen, daß diese Vorstellung für unsere Zwecke völlig ausreichend und angemessen ist²⁾. Neben jenen paarweise auftretenden Partikeln — wir nennen sie *L*-Partikeln — verfügen wir dann noch über die gewöhnlichen materiellen Korpuskeln (etwa Elektronen), die wir als *M*-Partikeln bezeichnen, und deren Wellengleichung ebenfalls den Charakter einer Dirac-Gleichung haben soll (letztere Annahme ist übrigens nicht wesentlich). Mit diesen *L*- und *M*-Partikeln treiben wir nun Wellenmechanik im elementarsten Sinne, d. h. ohne „Hyperquantelung“, lediglich unter Verwendung ihres *Konfigurationsraumes*. Die einzigen methodischen Abweichungen vom gewohnten wellenmechanischen Rechenschema bestehen in folgendem: Einerseits wechselt die Dimensionszahl des Konfigurationsraumes je nach der Anzahl der vorhandenen *L*-Partikeln. Andererseits besitzt jede einzelne (*L*- oder *M*-) Partikel einen vierdimensionalen Koordinatenraum, da wir, nach dem Vorgang von Dirac, Fock und Podolsky³⁾, die relativistische Invarianz des Formalismus von vornherein dadurch in Evidenz setzen wollen, daß wir jedem Teilchen eine besondere Zeitkoordinate zuweisen; wir haben es also sozusagen mit einem in den verschiedenen Zeitrichtungen erweiterten Konfigurationsraum zu tun, dessen Dimensionszahl eine Potenz von 4 ist. Es sei hier schon bemerkt, daß diese „mehrzeitige“ Beschreibung sich nicht nur als zweckmäßig, sondern bezüglich der *L*-Partikeln — wenigstens im Rahmen des hier vorgeschlagenen Formalismus — als unerläßlich erweisen wird.

¹⁾ E. Fermi, ZS. f. Phys. **88**, 161, 1934. — ²⁾ Die Zustände negativer Energie bereiten in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten. — ³⁾ P. A. M. Dirac, V. A. Fock u. B. Podolsky, Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 468, 1932.

§ 2. *Vorbereitendes über die Spinmatrizen von Paaren.* Wir betrachten zwei Teilchen mit den Diracschen Matrizen

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{+}^{\mu} &= \{\gamma_{++}^{\mu}\}, & \gamma_{-}^{\mu} &= \{\gamma_{--}^{\mu}\} \quad (\mu = 1, \dots, 4): \\ \gamma_{+}^{\mu} &= \gamma_{+}^{\mu*}, & \gamma_{-}^{\mu} &= \gamma_{-}^{\mu*1}), \\ \gamma_{+}^{\mu} \gamma_{+}^{\nu} + \gamma_{+}^{\nu} \gamma_{+}^{\mu} &= 2 \delta_{\mu\nu}, & \gamma_{-}^{\mu} \gamma_{-}^{\nu} + \gamma_{-}^{\nu} \gamma_{-}^{\mu} &= 2 \delta_{\mu\nu}, \\ \gamma_{+}^{\mu} \gamma_{-}^{\nu} - \gamma_{-}^{\nu} \gamma_{+}^{\mu} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$\eta = \{\eta_{\underline{q}\underline{q}}\}$ sei eine Funktion der Spinindizes beider Teilchen — d. h. eine Matrix, die bezüglich jedes der beiden Spinindizes vier Zeilen, aber nur eine Spalte aufweist, ebenso wie die Diracschen ψ -Funktionen zweier Teilchen (Produkt zweier „Spinoren“) —, welche folgenden vier Bedingungen genügen soll:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{+}^{\mu} \eta &= \gamma_{-}^{\mu} \eta \quad (\mu = 1, \dots, 4) \\ (\text{ausgeschrieben: } \sum_{+} \gamma_{++}^{\mu} \eta_{++} &= \sum_{-} \gamma_{--}^{\mu} \eta_{+-}). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Für ihre Hermitesche Konjugierte η^{*} gilt dann:

$$\eta_{+}^{*} \gamma_{+}^{\mu} = \eta_{-}^{*} \gamma_{-}^{\mu} \quad (\mu = 1, \dots, 4). \quad (3)$$

Wählt man für die γ -Matrizen beider Teilchen die spezielle Darstellung

$$\gamma_{+}^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_{-}^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\gamma_{+}^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_{-}^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

so ist eine Lösung von (2) durch folgende η -Tabelle gegeben:

$\underline{q} \backslash \underline{q}$	1	2	3	4
1	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
2	$+\frac{1}{2}$	0	0	0
3	0	0	0	$+\frac{1}{2}$
4	0	0	$-\frac{1}{2}$	0

¹⁾ α^{*} bedeutet die Hermitesche Konjugierte der Matrix α .

Natürlich läßt (2) einen konstanten Faktor unbestimmt; er ist in der Tabelle so gewählt, daß

$$\eta^* \eta = 1 \quad (\text{ausgeschrieben: } \sum_{\underline{q}} \sum_{\underline{q}} \eta_{+ \underline{q}}^* \eta_{+ \underline{q}} = 1). \quad (4)$$

Geht man durch Transformation mit zwei unitären Matrizen ($S^{-1} = S^*$, $S^{-1} = S^*$) zu einer anderen Darstellung der γ -Matrizen über:

$$\gamma_{+}^{\mu} \rightarrow S \gamma_{+}^{\mu} S^{-1} = \gamma_{+}^{\prime \mu}, \quad \gamma_{-}^{\mu} \rightarrow S \gamma_{-}^{\mu} S^{-1} = \gamma_{-}^{\prime \mu},$$

so erhält man die Lösung von (2) durch die Transformation:

$$\eta \rightarrow S S \eta = \eta', \quad \eta^* \rightarrow \eta^* S^{-1} S^{-1} = \eta'^*;$$

denn aus (2) folgt in der Tat:

$$\gamma_{+}^{\prime \mu} \eta' = S \gamma_{+}^{\mu} S \eta = S S \gamma_{+}^{\mu} \eta = S S \gamma_{+}^{\mu} \eta = S \gamma_{+}^{\mu} S \eta = \gamma_{+}^{\prime \mu} \eta';$$

auch ist

$$\eta'^* \eta' = \eta^* \eta = 1.$$

Bei Ausführung einer *Lorentz-Transformation*

$$x_{+}^{\prime \mu} = \sum_{\nu} a_{\mu \nu} x_{+}^{\nu}, \quad x_{-}^{\prime \mu} = \sum_{\nu} a_{\mu \nu} x_{-}^{\nu}$$

multipliziert sich η (ebenso wie die Wellenfunktion der beiden Teilchen, vgl. § 3) von vorn mit zwei Matrizen S , S , welche folgenden Relationen genügen¹⁾:

$$S_{+}^{-1} \gamma_{+}^{\mu} S_{+} = \sum_{\nu} a_{\mu \nu} \gamma_{+}^{\nu}, \quad S_{-}^{-1} \gamma_{-}^{\mu} S_{-} = \sum_{\nu} a_{\mu \nu} \gamma_{-}^{\nu}.$$

Wir behaupten: η ist invariant gegenüber Lorentz-Transformationen:

$$S S \eta = \eta. \quad (5)$$

Der Beweis ergibt sich daraus, daß die Invarianz sowohl bei infinitesimalen Lorentz-Transformationen als auch bei Spiegelungen besteht: Bei infinitesimalen Transformationen sind S , S von der Form

$$S_{+} = 1 + \sum_{\mu \nu} \varepsilon_{\mu \nu} \gamma_{+}^{\mu} \gamma_{+}^{\nu}, \quad S_{-} = 1 + \sum_{\mu \nu} \varepsilon_{\mu \nu} \gamma_{-}^{\mu} \gamma_{-}^{\nu},$$

wo

$$\varepsilon_{\mu \nu} = -\varepsilon_{\nu \mu}, \quad \varepsilon_{\mu \mu} = 0 \quad (|\varepsilon_{\mu \nu}| \ll 1);$$

folglich gilt (bei konsequenter Streichung der in den $\varepsilon_{\mu \nu}$ quadratischen Terme):

$$S S \eta = \{1 + \sum_{\mu \nu} \varepsilon_{\mu \nu} (\gamma_{+}^{\mu} \gamma_{+}^{\nu} + \gamma_{-}^{\mu} \gamma_{-}^{\nu})\} \eta.$$

¹⁾ Vgl. Handb. d. Physik, Geiger-Scheel, 2. Aufl., XXIV/1, S. 221 (W. Pauli).

oder, da nach (1) und (2)

$$\begin{aligned} \gamma^\mu \gamma^\nu \eta &= \gamma^\mu \gamma^\nu \eta = \gamma^\nu \gamma^\mu \eta = \gamma^\nu \gamma^\mu \eta: \\ SS \eta &= \left\{ 1 + \sum_{\mu\nu} \varepsilon_{\mu\nu} (\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu) \right\} \eta = \eta. \end{aligned}$$

Andererseits ist für eine Spiegelung (Umkehrung aller Koordinatenachsen außer der μ -ten) $S = \gamma^\mu$, $S = \gamma^\mu$; also:

$$SS \eta = \gamma^\mu \gamma^\mu \eta = \gamma^\mu \gamma^\mu \eta = \eta.$$

Damit ist die Invarianz von η bewiesen. Ebenso folgt auch:

$$\eta^* S^{-1} S^{-1} = \eta^*. \quad (6)$$

Für das Folgende ist noch wichtig, daß die vier Größen (2), die wir jetzt ζ^μ nennen:

$$\zeta^\mu = \gamma^\mu \eta = \gamma^\mu \eta, \quad (7)$$

sich wie ein Vierervektor transformieren:

$$SS \zeta^\mu = S \gamma^\mu S^{-1} \cdot SS \eta = S \gamma^\mu S^{-1} \cdot \eta = \sum_\nu a_{\mu\nu} \zeta^\nu, \quad (8)$$

ebenso auch die vier hermitisch konjugierten Größen (3):

$$\zeta^{\mu*} = \eta^* \gamma^\mu = \eta^* \gamma^\mu; \quad (9)$$

$$\zeta^{\mu*} S^{-1} S^{-1} = \eta^* S^{-1} S^{-1} \cdot S \gamma^\mu S^{-1} = \eta^* \cdot S \gamma^\mu S^{-1} = \sum_\nu a_{\mu\nu} \zeta^{\nu*} \quad (10)$$

§ 3. Die Wellengleichungen der M -Partikeln. Die auf die M - und L -Partikeln (siehe § 1) bezüglichen Daten unterscheiden wir im folgenden durch große und kleine Buchstaben: Die Ortskoordinaten und die imaginären Zeitkoordinaten der M -Teilchen seien X_m^μ , ihre Dirac-Matrizen Γ_m^μ ($\mu = 1 \dots 4, m = 1 \dots N$); ihre Anzahl N ist konstant. Bei den L -Teilchen unterscheiden wir „positive“ und „negative“ (siehe hierzu § 8), mit den Koordinaten x_l^μ , x_l^μ und den Spinmatrizen γ_l^μ , γ_l^μ ; der Einfachheit halber sei angenommen, daß gleichviele positive und negative L -Partikeln vorhanden sind: $n = n = n$ (also $l = 1 \dots n$). Die Paarzahl n ist variabel, und die Wellenfunktion ψ des Gesamtsystems hängt von ihr ab; d. h. wir haben für jeden Wert von n (≥ 0) eine besondere Wellenfunktion ψ_n zu setzen, die, außer von den M -Variablen, von den Orts-, Zeit- und Spin-koordinaten der L -Teilchen $l = 1, 2 \dots n$ abhängt. Die Operatoren, welche die Paarzahl n um 1 erhöhen bzw. vermindern, nennen wir $\mathfrak{I}_{\pm 1}$: $\mathfrak{I}_{\pm 1} \psi_n = \psi_{n \pm 1}$; allgemein:

$$\mathfrak{I}_k f(n) = f(n + k). \quad (11)$$

Nach dem Muster der mehrzeitigen Quantenelektrodynamik stellen wir zunächst für jede der M -Partikeln eine besondere Dirac-Gleichung auf¹⁾:

$$\Omega_m \psi = 0, \quad \text{wo} \quad \Omega_m = \sum_{\mu} \Gamma_m^{\mu} \left\{ \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial X_m^{\mu}} + \Phi^{\mu}(X_m) \right\} - i \frac{M}{\hbar c} \quad (12)$$

($m = 1 \dots N$).

Und zwar machen wir für das „Viererpotential“ $\Phi^{\mu}(X)$, welches die Kopplung mit den L -Partikeln herstellt, den folgenden Ansatz:

$$\begin{aligned} \Phi^{\mu}(X) = & \mathfrak{S}_n U(x_n, \underline{x}_n, X) \zeta_n^{\mu} \mathfrak{T}_{-1} \\ & + \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V(x_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\mu*} \mathfrak{T}_{+1}. \end{aligned} \quad (13)$$

$\Phi^{\mu} \psi_n$ setzt sich also aus einem Term mit ψ_{n-1} ²⁾ und einem solchen mit ψ_{n+1} zusammen:

$$\begin{aligned} \Phi^{\mu}(X) \psi_n = & \mathfrak{S}_n U(x_n, \underline{x}_n, X) \zeta_n^{\mu} \psi_{n-1} \\ & + \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V(x_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\mu*} \psi_{n+1}. \end{aligned}$$

Im *ersten Term* wird die Wellenfunktion ψ_{n-1} , welche nur die Variablen der Paare 1 bis $n-1$ enthält, mit der auf das n -te Paar bezogenen Matrix (7) multipliziert ($\zeta_n^{\mu} = \{\zeta_{e_n e_n}^{\mu}\}$), ferner mit einer relativistisch invarianten Funktion U der Orts- und Zeitkoordinaten $x_n^{\nu}, \underline{x}_n^{\nu}$ des n -ten Paares und des Aufpunktes X^{ν} , und schließlich wird die so entstandene Funktion der Paarvariablen 1 bis n durch den Operator \mathfrak{S}_n in einer alsbald zu diskutierenden Weise *symmetrisiert*. Umgekehrt werden im *zweiten Term*, wo ψ_{n+1} die Paarvariablen 1 bis $n+1$ enthält, die Variablen des überzähligen Paares $n+1$, nach Multiplikation mit der auf dieses Paar bezogenen Matrix (9) ($\zeta_{n+1}^{\mu*} = \{\zeta_{e_{n+1} e_{n+1}}^{\mu*}\}$) und mit der relativistisch invarianten Funktion V seiner Koordinaten $x_{n+1}^{\nu}, \underline{x}_{n+1}^{\nu}$ und der laufenden Koordinaten X^{ν} , *herausintegriert*: $d\underline{x}_{n+1}$ und $d\underline{x}_{n+1}$ bedeuten dabei die (reellen) Volumenelemente des jeweiligen vierdimensionalen Koordinatenraumes [$dx = dx^1 dx^2 dx^3 (-i) dx^4$]. Die Konvergenz der Integrale soll durch ein genügend starkes Verschwinden von $V \zeta^{\mu*} \psi$ im Unendlichen (insbesondere auch in Richtung der Zeitachsen) garantiert sein.

¹⁾ Bezüglich ihrer Verträglichkeit gilt dasselbe wie in der Theorie von Dirac, Fock u. Podolsky (vgl. F. Bloch, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 301, 1934, § 2), da die Vertauschungsrelationen für die Potentiale die gleichen sind (vgl. § 5). — ²⁾ Im Falle $n=0$ ist natürlich $\psi_{-1} = 0$ zu setzen.

Durch die Einführung des *Symmetrisierungsoperators* \mathfrak{S}_n in (13) soll eine Auszeichnung des Paares n vor den anderen Paaren (1 bis $n-1$) vermieden werden. Sein Charakter ist dadurch bedingt, welche Symmetrieforderung man an die ψ -Funktion stellen will. Zum mindesten wird man *Symmetrie von ψ_n in den Variablen der Paare 1 bis n* verlangen müssen, d. h. wenn $P_{ll'}$ die Vertauschung der Variablen des l -ten und l' -ten Paares bedeutet ($x_l \leftrightarrow x_{l'}$, $q_l \leftrightarrow q_{l'}$, $x_l \leftrightarrow x_{l'}$, $q_l \leftrightarrow q_{l'}$):

$$P_{ll'} \psi_n = \psi_n \quad (l, l' = 1 \dots n). \quad (14)$$

Diese Forderung ist erfüllbar, wenn

$$\mathfrak{S}_n = 1 + \sum_{l=1}^{n-1} P_{nl} \quad (15)$$

gewählt wird, denn dann ist mit ψ_n auch $\Phi^u \psi_n$ in den Paarvariablen 1 bis n symmetrisch. Weitergehende Symmetrieforderungen (Pauli-Prinzip) sollen später (§ 8) diskutiert werden; zunächst führen wir alle Überlegungen auf Grund der Minimalforderung (14) durch, unter Verwendung des speziellen Symmetrisierungsoperators (15).

Die *relativistische Invarianz* der Wellengleichungen (12) ist leicht zu verifizieren: Nach Ausführung einer Lorentz-Transformation multipliziere man die Gleichungen (12) von links mit dem Produkt der entsprechenden, auf alle M - und L -Partikeln bezogenen S -Matrizen ($S(n) = \prod_{m=1}^N S_m \prod_{l=1}^n S_l$) und ziehe dieses Produkt nach rechts durch den Ω_m -Operator hindurch; im Term mit \mathfrak{T}_{-1} vereinige man $S_n S_n$ mit ζ_n^u gemäß Gleichung (8); im Term mit \mathfrak{T}_{+1} erweitere man (zwischen ζ_{n+1}^{u*} und ψ_{n+1}) mit $S_{n+1}^{-1} S_{n+1}^{-1} S_{n+1} S_{n+1}$ und benutze Gleichung (10); schließlich erhält man die Wellengleichung mit den neuen Koordinaten (x') wieder in der Gestalt (12), wo nur ψ_n durch $\psi'_n = S(n) \psi_n$ [und natürlich auch $\psi_{n\pm 1}$ durch $\psi'_{n\pm 1} = S(n \pm 1) \psi_{n\pm 1}$] ersetzt ist.

Bezüglich der Funktionen U, V in (13) ist zunächst nur zu verlangen, daß sie invariant sind gegen Lorentz-Transformationen und gegen Translationen des Koordinatensystems. Ihre explizite Darstellung können wir erst auf Grund weiterer einschränkender Bedingungen geben, die uns im folgenden begegnen werden.

§ 4. *Wellengleichung der L-Partikeln.* Für die L -Teilchen setzen wir nur eine gemeinsame Wellengleichung an:

$$\omega \psi = 0. \quad (16)$$

Bekanntlich sind die Differentialgleichungen (12) und (16) dann und nur dann *vereinbar* (integrabel), wenn die Operatoren Ω_m und ω vertauschbar sind¹⁾:

$$[\Omega_m, \omega] = 0. \quad (17)$$

Um dies zu erreichen, machen wir für ω folgenden Ansatz:

$$\omega = \omega^0 + \sum_{m=1}^N \varphi(X_m), \quad (18)$$

wo

$$\omega^0 = \sum_{l=1}^n \sum_u \left\{ \gamma_l^u \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x_l^u} + \gamma_l^u \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \bar{x}_l^u} \right\} \quad (= \omega_n^0), \quad (19)$$

und wo $\varphi(X)$ je einen Term mit den Operatoren \mathfrak{T}_{-1} und \mathfrak{T}_{+1} enthalten soll²⁾. Dann ergibt (17) mit (12):

$$i[\omega^0, \Phi^u(X)] = \frac{\partial \varphi(X)}{\partial X^u} \quad (20)$$

und

$$[\varphi(X), \Phi^u(X)] = 0. \quad (21)$$

Nach (20) ist zu verlangen, daß der Vierervektor $i[\omega^0, \Phi^u(X)]$ als *Gradient* einer skalaren Funktion von X darstellbar ist. Betrachten wir zunächst den Term mit \mathfrak{T}_{-1} in (13), so kommt:

$$\begin{aligned} i[\omega^0, U(x_n, \bar{x}_n, X) \zeta_n^u \mathfrak{T}_{-1}] &= \sum_v \left\{ \gamma_n^v \frac{\partial}{\partial x_n^v} + \gamma_n^v \frac{\partial}{\partial \bar{x}_n^v} \right\} U(x_n, \bar{x}_n, X) \zeta_n^u \mathfrak{T}_{-1} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial x_n^u} + \frac{\partial}{\partial \bar{x}_n^u} \right) U(x_n, \bar{x}_n, X) \eta_n \mathfrak{T}_{-1} \\ &\quad + \sum'_{\substack{v \\ (v \neq u)}} \left(\frac{\partial}{\partial x_n^v} - \frac{\partial}{\partial \bar{x}_n^v} \right) U(x_n, \bar{x}_n, X) \gamma_n^v \zeta_n^u \mathfrak{T}_{-1}, \end{aligned}$$

da nämlich nach (1) und (7):

$$\gamma_n^u \zeta_n^u = \gamma_n^u \zeta_n^u = \eta_n, \quad \gamma_n^v \zeta_n^u = -\gamma_n^v \zeta_n^u \quad \text{für } v \neq u.$$

Ein Gradient kann hieraus nur entstehen, wenn

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_n^v} - \frac{\partial}{\partial \bar{x}_n^v} \right) U(x, \bar{x}, X) = 0,$$

¹⁾ $[a, b]$ bedeutet wie üblich: $ab - ba$. — ²⁾ Ein Massenglied soll nicht auftreten; vgl. hierzu Fußnote 4, S. 356.

d. h. wenn U von \underline{x} und \underline{x} nur in der Kombination $\underline{x} + \underline{x}$ abhängt¹⁾. Da ferner Invarianz gegen Translation des Koordinatensystems bestehen muß, folgt:

$$U(\underline{x}, \underline{x}, X) = u\left(\frac{\underline{x} + \underline{x}}{2} - X\right). \quad (22)$$

Hiermit wird

$$\left(\frac{\partial}{\partial \underline{x}^u} + \frac{\partial}{\partial \underline{x}^u}\right) U(\underline{x}, \underline{x}, X) = -\frac{\partial}{\partial X^u} U(\underline{x}, \underline{x}, X),$$

und nach Einfügung des Symmetrisierungsoperators \mathfrak{S}_n (15) kommt:

$$i[\omega^0, \mathfrak{S}_n U(\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) \zeta_n^u \mathfrak{T}_{-1}] = -\frac{\partial}{\partial X^u} \mathfrak{S}_n U(\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) \eta_n \mathfrak{T}_{-1}. \quad (23)$$

Andererseits ergibt sich für den Term mit \mathfrak{T}_{+1} ²⁾:

$$\begin{aligned} & i\left[\omega^0, \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V(\underline{x}_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{u*} \mathfrak{T}_{+1}\right] \\ &= -\int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V(\underline{x}_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{u*} \sum_v \left\{ \gamma_{n+1}^v \frac{\partial}{\partial \underline{x}_{n+1}^v} \right. \\ & \quad \left. + \gamma_{n+1}^v \frac{\partial}{\partial \underline{x}_{n+1}^v} \right\} \mathfrak{T}_{+1}; \end{aligned}$$

integriert man hier partiell nach \underline{x}_{n+1}^v und \underline{x}_{n+1}^v , und benutzt man die Relationen:

$$\zeta_{n+1}^{u*} \gamma_{n+1}^u = \zeta_{n+1}^{u*} \gamma_{n+1}^u = \eta_{n+1}^*, \quad \zeta_{n+1}^{u*} \gamma_{n+1}^v = -\zeta_{n+1}^{u*} \gamma_{n+1}^v \quad \text{für } v \neq u,$$

so gelangt man zu der zu (22) analogen Forderung:

$$V(\underline{x}, \underline{x}, X) = v\left(\frac{\underline{x} + \underline{x}}{2} - X\right), \quad (24)$$

und man erhält:

$$\begin{aligned} & i\left[\omega^0, \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V(\underline{x}_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{u*} \mathfrak{T}_{+1}\right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial X^u} \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V(\underline{x}_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \eta_{n+1}^* \mathfrak{T}_{+1}. \quad (25) \end{aligned}$$

¹⁾ Dies besagt, daß die beiden Partner eines erzeugten Paares den gleichen Energie-Impulsvektor besitzen! — ²⁾ Hier ist zu beachten, daß

$$\mathfrak{T}_{+1} \omega_n^0 = \omega_{n+1}^0 = \sum_{l=1}^{n+1} \dots!$$

Durch Addition der Gleichungen (23) und (25) und durch Vergleich mit (20) sieht man, daß der Operator φ (bis auf eine von X unabhängige Funktion) zu definieren ist durch

$$\begin{aligned} \varphi(X) = & - \mathfrak{S}_n U(\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) \eta_n \mathfrak{T}_{-1} \\ & - \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V(\underline{x}_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \eta_{n+1}^* \mathfrak{T}_{+1}. \end{aligned} \quad (26)$$

Daß damit auch die Bedingung (21) erfüllt ist, wird in § 5 bewiesen werden. Mit (16), (18), (19) und (26) haben wir also eine Wellengleichung für die L -Teilchen aufgestellt, die mit den M -Wellengleichungen (12) vereinbar ist. Daß sie auch relativistisch invariant ist, beweist man ebenso wie im Falle der Gleichungen (12): wegen (5) und (6) ist φ eine *Invariante* (wie auch ω^0).

Es sei hier noch eine Relation für die *Divergenz des Viererpotentials* angegeben, die für das Folgende wichtig ist. Berechnet man die Größe $i[\omega^0, \varphi(X)]$ in derselben Weise wie dies oben für $i[\omega^0, \Phi^u(X)]$ geschehen ist, unter Benutzung von (22) und (24), so erhält man leicht:

$$i[\omega^0, \varphi(X)] = \sum_u \frac{\partial \Phi^u(X)}{\partial X^u}. \quad (27)$$

§ 5. *Vertauschungsrelationen.* Es sollen jetzt die Operatoren $[\Phi^{v'}(X'), \Phi^v(X)]$ berechnet werden, und zwar unter der Voraussetzung, daß sie nur auf solche Funktionen angewendet werden, die in den Variablen der L -Paare *symmetrisch* sind (was in unserem Formalismus stets automatisch der Fall ist).

Nach (13) enthält $[\Phi^{v'}(X'), \Phi^v(X)]$ nur Terme mit \mathfrak{T}_{-2} , \mathfrak{T}_{+2} und \mathfrak{T}_0 . Zunächst ist leicht zu sehen, daß die Terme mit \mathfrak{T}_{-2} und \mathfrak{T}_{+2} verschwinden. Die ersteren sind nämlich von der Form:

$$\begin{aligned} & \{ \mathfrak{S}_n U(\underline{x}_n, \underline{x}_n, X') \zeta_n^{v'} \cdot \mathfrak{S}_{n-1} U(\underline{x}_{n-1}, \underline{x}_{n-1}, X) \zeta_{n-1}^v \\ & - \mathfrak{S}_n U(\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) \zeta_n^v \cdot \mathfrak{S}_{n-1} U(\underline{x}_{n-1}, \underline{x}_{n-1}, X') \zeta_{n-1}^{v'} \} \mathfrak{T}_{-2}; \end{aligned}$$

von den beiden hier stehenden Summanden ist aber jeder einzelne invariant gegenüber der Permutation $P_{n, n-1}$ [Vertauschung der Variablen des n -ten und des $(n-1)$ -ten Paares; vgl. (15)], woraus unmittelbar folgt, daß sie einander fortheben. Für die zwei Terme mit \mathfrak{T}_{+2} :

$$\begin{aligned} & \{ \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V(\underline{x}_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X') \zeta_{n+1}^{v'*} \\ & \quad \cdot \int d\underline{x}_{n+2} \int d\underline{x}_{n+2} V(\underline{x}_{n+2}, \underline{x}_{n+2}, X) \zeta_{n+2}^{v*} \\ & - \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V(\underline{x}_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{v*} \\ & \quad \cdot \int d\underline{x}_{n+2} \int d\underline{x}_{n+2} V(\underline{x}_{n+2}, \underline{x}_{n+2}, X') \zeta_{n+2}^{v'*} \} \mathfrak{T}_{+2} \end{aligned}$$

gilt dasselbe, wie man durch gleichzeitige Vertauschung der Integrationsvariablen $(x_{n+1} \leftrightarrow x_{n+2})$ und der Summations-(Spin-) Indizes $(\varrho_{n+1} \leftrightarrow \varrho_{n+2})$ erkennt.

Es bleiben also nur vier Terme mit $\mathfrak{T}_0 (= 1)$, die folgendermaßen aussehen:

$$\begin{aligned} [\Phi^{v'}(X'), \Phi^v(X)] = & \mathfrak{S}_n U(x_n, x_n, X') \zeta_n^{v'} \cdot \int d x_n \int d x_n V(x_n, x_n, X) \zeta_n^{v*} \\ & - \mathfrak{S}_n U(x_n, x_n, X) \zeta_n^v \cdot \int d x_n \int d x_n V(x_n, x_n, X') \zeta_n^{v'*} \\ & + \int d x_{n+1} \int d x_{n+1} \dot{V}(x_{n+1}, x_{n+1}, X') \zeta_{n+1}^{v'*} \cdot \mathfrak{S}_{n+1} U(x_{n+1}, x_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^v \\ & - \int d x_{n+1} \int d x_{n+1} V(x_{n+1}, x_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{v*} \cdot \mathfrak{S}_{n+1} U(x_{n+1}, x_{n+1}, X') \zeta_{n+1}^{v'}. \quad (28) \end{aligned}$$

In den beiden ersten Summanden ist die Meinung die, daß die Variablen des n -ten Paares (nach Multiplikation mit $V \zeta^*$) zuerst heraussummiert bzw. -integriert und dann durch Multiplikation mit einer neuen Funktion derselben Variablen ($U \zeta$) wieder hineingebracht werden; nachher findet noch eine Symmetrisierung (\mathfrak{S}_n) statt. Diese beiden Summanden heben sich nun gerade fort gegen gewisse Teile der beiden letzten Summanden: in diesen schreiben wir gemäß (15):

$$\mathfrak{S}_{n+1} = 1 + \sum_{l=1}^n P_{n+1, l}$$

und betrachten vorerst nur die Terme mit $P_{n+1, l}$ ($l \leq n$); führt man diese Permutationen in den hinter \mathfrak{S}_{n+1} stehenden Faktoren ($U \zeta$) aus und zieht man diese Faktoren nach vorn vor die Integralzeichen, so erweisen sich diese Terme (bis auf die Bezeichnung der Integrationsvariablen und Summationsindizes und ein Minuszeichen) in der Tat als identisch mit den ersten beiden Summanden in (28) und heben sich gegen diese fort. Schließlich bleiben nur diejenigen Terme übrig, die man aus dem dritten und vierten Summanden in (28) erhält, indem man dort \mathfrak{S}_{n+1} durch 1 ersetzt; da aber die Funktion, auf die dieser Operator anzuwenden ist, die Variablen des Paares $(n+1)$ gar nicht enthält, lassen sich hier die Integrationen nach x_{n+1} und die Summationen nach ϱ_{n+1} explizit ausführen: der Operator $[\Phi^{v'}(X'), \Phi^v(X)]$ reduziert sich auf eine Funktion von X, X' und v, v' .

Unter Fortlassung des nunmehr bedeutungslosen Index $(n+1)$ können wir schreiben:

$$\begin{aligned} [\Phi^{v'}(X'), \Phi^v(X)] = & \zeta^{v'*} \zeta^v \cdot \int d x \int d x V(x, x, X') U(x, x, X) \\ & - \zeta^{v*} \zeta^{v'} \cdot \int d x \int d x V(x, x, X) U(x, x, X'). \quad (29) \end{aligned}$$

Nun ist aber

$$\zeta_{v'}^* \zeta_v = \zeta_v^* \zeta_{v'} = \delta_{vv'} = \begin{cases} 1 & \text{für } v = v', \\ 0 & \text{für } v \neq v'; \end{cases} \quad (30)$$

denn aus den Formeln (1) bis (4) folgt:

$$\begin{aligned} \zeta_{v'}^* \zeta_v &= \eta_{+}^* \gamma_{+}^{v'} \gamma_{+}^v \eta = \eta_{+}^* \gamma_{+}^{v'} \gamma_{-}^v \eta = \eta_{-}^* \gamma_{+}^v \gamma_{+}^{v'} \eta = \eta_{+}^* \gamma_{+}^v \gamma_{+}^{v'} \eta \\ &= \eta_{+}^* \cdot \frac{1}{2} (\gamma_{+}^{v'} \gamma_{+}^v + \gamma_{+}^v \gamma_{+}^{v'}) \eta = \delta_{vv'} \eta_{+}^* \eta = \delta_{vv'}. \end{aligned}$$

Hiermit ergibt (29):

$$[\Phi_{v'}(X'), \Phi_v(X)] = \delta_{vv'} \cdot \int d\underline{x} \int d\underline{x} \{ V(\underline{x}, \underline{x}, X') U(\underline{x}, \underline{x}, X) - V(\underline{x}, \underline{x}, X) U(\underline{x}, \underline{x}, X') \}. \quad (31)$$

Indem wir ferner von (22) und (24) Gebrauch machen, führen wir zweckmäßig die Schwerpunkts- und relativen Koordinaten des Paares $(\underline{x}, \underline{x})$:

$$\frac{1}{2} (\underline{x}'' + \underline{x}'') = \underline{y}'', \quad \underline{x}'' - \underline{x}'' = \underline{z}'' \quad (32)$$

als neue Integrationsvariable ein (wobei $d\underline{x} d\underline{x} = d\underline{y} d\underline{z}$). Um zu vermeiden, daß das Integral über den z -Raum divergiert, kann man wie folgt verfahren: Aus dem vierdimensionalen z -Raum werde ein endlicher Bereich vom Rauminhalt B ausgeschnitten, dessen Berandung wir später allseitig gegen das Unendliche gehen lassen, welchen Grenzübergang wir kurz durch das Symbol $B \rightarrow \infty$ andeuten. $g_B(z)$ sei die folgende Funktion:

$$g_B(z) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{B}} & \text{innerhalb } B, \\ 0 & \text{außerhalb } B. \end{cases} \quad (33)$$

An Stelle von (22), (24) machen wir nun den präzisierten Ansatz¹⁾:

$$\begin{aligned} U(\underline{x}, \underline{x}, X) &= g_B(z) \cdot u(y - X), \\ V(\underline{x}, \underline{x}, X) &= g_B(z) \cdot v(y - X), \end{aligned} \quad (34)$$

so daß:

$$[\Phi_{v'}(X'), \Phi_v(X)] = \delta_{vv'} \cdot \int d\underline{y} \{ v(y - X') u(y - X) - v(y - X) u(y - X') \}. \quad (35)$$

¹⁾ Hierdurch verlieren zwar die Wellengleichungen (12) und (16) in der Umgebung der Berandung von B ihre Integrabilität, so daß man die Fortsetzung der ψ -Funktion von innen nach außen etwa durch (12) allein zu definieren hat. Diese Begrenztheit des Integrabilitätsbereiches wird aber im Limes $B \rightarrow \infty$ belanglos, wenn ψ im Unendlichen genügend stark verschwindet. — Auch die Forderung der relativistischen Invarianz von U und V ist natürlich erst im Limes $B = \infty$ erfüllbar.

Hier steht rechterhand eine relativistisch invariante¹⁾ Funktion des Vierervektors $X' - X$, über die wir nun noch mit einiger Willkür verfügen können.

Im Zusammenhang mit der gebräuchlichen Quantenelektrodynamik interessiert hier vor allem die Frage, ob man es durch Wahl der Funktionen u und v erreichen kann, daß die Vertauschungsrelationen (35) die bekannte Gestalt annehmen:

$$[\Phi^{\nu'}(X'), \Phi^{\nu}(X)] = \delta_{\nu\nu'} \cdot i\varepsilon \cdot D(X' - X), \quad (36)$$

wo D die Jordan-Paulische „invariante Deltafunktion“ bedeutet²⁾. Um zu zeigen, daß dies tatsächlich erreichbar ist, stellen wir u und v durch vierfache Fourier-Integrale dar:

$$u(x) = \alpha \int dk a(k) e^{i \sum k^{\mu} x^{\mu}}, \quad v(x) = \beta \int dk b(k) e^{-i \sum k^{\mu} x^{\mu}} \quad (37)$$

($dk = dk^1 dk^2 dk^3 (-i) dk^4$; α und $\beta = \text{Konstanten}$), und machen für die Amplitudenfunktionen $a(k)$, $b(k)$ etwa den folgenden Ansatz:

$$a(k) = b(k) = \begin{cases} \frac{1}{q} & \text{für } 0 > \sum_{\mu} k^{\mu 2} > -q^2 \text{ und } ik^4 < 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (38)$$

Hier ist q ein reeller Parameter, der nachher gegen Null gehen soll³⁾. Die Anwendung des Fourierschen Integraltheorems ergibt:

$$\begin{aligned} & \int dy \{v(y - X') u(y - X) - v(y - X) u(y - X')\} \\ &= (2\pi)^4 \alpha \beta \int dk a(k) b(k) 2i \sin \left\{ \sum_{\mu} k^{\mu} (X'^{\mu} - X^{\mu}) \right\}; \end{aligned}$$

führt man hier auf Grund von (38) die Integration nach $(-ik^4)$ aus, so erhält man im Limes $q = 0$ in der Tat die Jordan-Paulische Integral-

¹⁾ Hier und im folgenden ist „relativistische Invarianz“ in beschränktem Sinne zu verstehen: als Invarianz gegen Lorentz-Transformationen, welche die Zeitrichtung nicht umkehren. Sollen nämlich $\Phi^{\nu}(X)$ und $\Phi^{\nu}(X')$ überhaupt nichtvertauschbar sein, so darf man von u und v nur Invarianz in diesem beschränkten Sinne fordern [denn mit $u(-x) = u(x)$, $v(-x) = v(x)$ würde das Integral rechterhand in (35) Null]. Die hierin liegende Auszeichnung einer Zeitrichtung ist prinzipiell dieselbe wie in der bisherigen Quantenelektrodynamik. — ²⁾ Vgl. P. Jordan u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928, I, § 2. Identifiziert man $D(X)$ mit der dortigen Funktion $\Delta(xyzt)$, und schreibt man den M -Teilchen die Elektronenladung (e) zu, so ist die reine Zahl ε in (36) mit der Sommerfeldschen Konstanten $e^2/\hbar c \cong 1/137$ zu identifizieren. (Man beachte, daß unser Potential Φ sich von dem in üblicher Weise definierten Potential um einen Faktor $e/\hbar c$ unterscheidet!) — ³⁾ Dabei ist die Meinung die, daß man alle Rechnungen zunächst mit $q \neq 0$ (und endlichem B) ausführen soll ($\psi = \psi_{B,q}$); erst im Endergebnis soll dann zur Grenze $B = \infty$, $q = 0$ übergegangen werden. Dies entspricht gänzlich dem üblichen Verfahren bei Rechnungen mit „Deltafunktionen“.

darstellung der invarianten Deltafunktion¹⁾, und der Vergleich mit (36) ergibt:

$$\varepsilon = 32 \pi^6 \alpha \beta. \quad (39)$$

In ganz analoger Weise können die Operatoren $[\varphi(X'), \varphi(X)]$ und $[\varphi(X'), \Phi^v(X)]$ berechnet werden; der einzige Unterschied gegen die obige Rechnung besteht darin, daß an Stelle von (30) die Relationen

$$\eta^* \eta = 1, \quad \eta^* \zeta^v = \zeta^{v*} \eta = 0 \quad (40)$$

zu verwenden sind: die erstere ist die Normierungsbedingung (4); die zweite kann man mit (1), (7) und (9) etwa wie folgt beweisen (Invarianz gegen eine Koordinatenspiegelung):

$$\eta^* \underset{+}{\gamma^v} \eta = \eta^* \underset{+}{\gamma^\mu} \underset{-}{\gamma^\mu} \cdot \underset{+}{\gamma^v} \cdot \underset{-}{\gamma^\mu} \underset{+}{\gamma^\mu} \eta = \eta^* \underset{+}{\gamma^\mu} \underset{+}{\gamma^\mu} \underset{+}{\gamma^v} \underset{+}{\gamma^\mu} \eta = - \eta^* \underset{+}{\gamma^v} \eta \quad (\mu \neq v),$$

also

$$\eta^* \underset{+}{\gamma^v} \eta = \eta^* \zeta^v = \zeta^{v*} \eta = 0.$$

Demnach wird

$$[\varphi(X'), \varphi(X)] = i\varepsilon \cdot D(X' - X), \quad (41)$$

$$[\varphi(X'), \Phi^v(X)] = 0. \quad (42)$$

Das invariante Potential φ ist also mit dem Viererpotential Φ vertauschbar; insbesondere erweist sich hiermit nachträglich auch die Bedingung (21) [das ist (42) mit $X' = X$] als erfüllt.

§ 6. Erwartungswerte und ihre zeitlichen Ableitungen. Sei F irgendein Operator, der auch von der Paaranzahl n abhängen und die Operatoren \mathfrak{T}_k enthalten darf; es sei nur vorausgesetzt, daß $F_n \psi_n$ in den Variablen der Paare 1 bis n symmetrisch ist. Wir definieren nun, nach dem Vorbild der D.-F.-P.-Theorie²⁾, einen Erwartungswert \bar{F} der Größe F , der von den Zeitkoordinaten³⁾ $T_m = -iX_m^4$ ($m = 1 \dots N$) der M -Partikeln allein abhängen soll; über alle anderen Koordinaten wird integriert, insbesondere also auch über die Zeitkoordinaten der L -Partikeln⁴⁾; schließlich ist noch über alle Werte der Paarzahl n (≥ 0) zu summieren. Sei also $dX_m^{(3)}$ das dreidimensionale Volumenelement des Koordinatenraumes (X_m^1, X_m^2, X_m^3)

¹⁾ Vgl. P. Jordan u. W. Pauli, l. c., Gleichung (12). — ²⁾ D. F. P. bedeutet: Dirac, Fock, Podolsky; vgl. Fußnote 3, S. 338. — ³⁾ Wir setzen die Lichtgeschwindigkeit = 1, messen also die Zeiten durch die entsprechenden Lichtwege.

— ⁴⁾ Dies ist unerlässlich, wenn man für die zeitlichen Ableitungen der Erwartungswerte Gleichungen vom Typus (46) erhalten will (siehe Fußnote 1, S. 352). Bei der Bildung der Erwartungswerte müssen wir also die M -Teilchen vor den L -Teilchen auszeichnen, indem wir die Zeitkoordinaten der letzteren herausmitteln, während die M -Partikelzeiten als unabhängige Parameter stehen bleiben!

einer M -Partikel, dagegen $d x_l$ bzw. $d \underline{x}_l$ wie bisher das vierdimensionale Volumenelement des Raumes $(x_l^1, x_l^2, x_l^3, -i x_l^4)$ bzw. $(\underline{x}_l^1, \underline{x}_l^2, \underline{x}_l^3, -i \underline{x}_l^4)$ einer L -Partikel, so haben wir den Erwartungswert von F folgendermaßen zu definieren:

$$\bar{F} = \prod_{m=1}^N \int d X_m^{(3)} \sum_n \prod_{l=1}^n \int d x_l \int d \underline{x}_l \psi_n^* \pi_n F_n \psi_n. \quad (43)$$

Die Einfügung des Faktors

$$\pi_n = (-1)^n \prod_{l=1}^n \gamma_l^+ \gamma_l^- \quad (44)$$

hinter ψ^* erfolgt mit Rücksicht auf relativistische Invarianz¹⁾ und Selbstadjungiertheit (siehe unten).

Wir berechnen nun die zeitlichen Ableitungen $\partial \bar{F} / \partial T_m$ auf Grund der Wellengleichungen der Funktion ψ und ihrer Hermiteschen Konjugierten ψ^* . Nach (12) ist

$$i \Gamma_m^4 \Omega_m = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial T_m} + H_m, \quad (45)$$

wo H_m (bis auf den Faktor \hbar) den Hamilton-Operator des m -ten Teilchens bedeutet; die zu verwendenden Wellengleichungen lauten also:

$$\frac{\partial \psi}{\partial T_m} = -i H_m \psi, \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial T_m} = +i (H_m \psi)^* = +i \psi^* H_m^*,$$

und es wird somit

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T_m} \bar{F} = \prod_{m=1}^N \int d X_m^{(3)} \sum_n \prod_{l=1}^n \int d x_l \int d \underline{x}_l \psi_n^* \left\{ \pi_n \frac{\partial F_n}{\partial T_m} \right. \\ \left. + i H_m^* \pi_n F_n - i \pi_n F_n H_m \right\} \psi_n. \end{aligned}$$

Damit diese Gleichung die bekannte Gestalt

$$\frac{\partial}{\partial T_m} \bar{F} = \frac{\partial \bar{F}}{\partial T_m} + i [\overline{H_m}, \bar{F}] \quad (46)$$

annimmt, fordern wir:

$$\prod_{m=1}^N \int d X_m^{(3)} \sum_n \prod_{l=1}^n \int d x_l \int d \underline{x}_l \psi_n^* \{ H_m^* \pi_n - \pi_n H_m \} F_n \psi_n = 0 \quad (47)$$

¹⁾ Für die in Verbindung mit einer Lorentz-Transformation auftretenden Matrizen S_l, \underline{S}_l (vgl. § 3) gilt nämlich:

$$\left(\prod_{l=1}^n S_l \underline{S}_l \right)^* \pi_n = \pi_n \left(\prod_{l=1}^n S_l \underline{S}_l \right)^{-1}.$$

(Bedingung der „Selbstadjungiertheit“ für H_m). Da die drei Matrizen $i\Gamma_m^k\Gamma_m^k$ ($k = 1, 2, 3$) hermitisch sind, ist (47) gleichbedeutend mit der Forderung, daß die Potentiale Φ^1, Φ^2, Φ^3 und $i\Phi^4$ selbstadjungiert seien in folgendem Sinne:

$$\left. \begin{aligned} \sum_n \prod_{l=1}^n \int d\underline{x}_l \int d\underline{x}_l \psi_n^* \{ \Phi^{k*}(X) \pi_n - \pi_n \Phi^k(X) \} F_n \psi_n &= 0 \quad (k = 1, 2, 3), \\ \sum_n \prod_{l=1}^n \int d\underline{x}_l \int d\underline{x}_l \psi_n^* \{ \Phi^{4*}(X) \pi_n + \pi_n \Phi^4(X) \} F_n \psi_n &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Setzen wir hier die Potentialoperatoren (13) ein, so kommt:

$$\begin{aligned} & \sum_n \prod_{l=1}^n \int d\underline{x}_l \int d\underline{x}_l \{ \psi_{n-1}^* \zeta_n^{\mu*} U^* (\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) \overset{\leftarrow}{\mathfrak{S}}_n \pi_n F_n \psi_n \\ & + \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} \psi_{n+1}^* \zeta_{n+1}^{\mu} V^* (\underline{x}_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \pi_n F_n \psi_n \\ & \mp \psi_n^* \pi_n \mathfrak{S}_n U (\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) \zeta_n^{\mu} F_{n-1} \psi_{n-1} \\ & \mp \psi_n^* \pi_n \int d\underline{x}_{n+1} \int d\underline{x}_{n+1} V (\underline{x}_{n+1}, \underline{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\mu*} F_{n+1} \psi_{n+1} \} = 0 \quad (49) \end{aligned}$$

(obere oder untere Vorzeichen, je nachdem $\mu = 1, 2, 3$ oder $\mu = 4$). Der hier in der ersten Zeile unter dem Zeichen \mathfrak{S}_n angebrachte Pfeil soll andeuten, daß die Symmetrisierungsoperation (15) an den links von ihm stehenden Faktoren auszuführen ist. Allerdings kann \mathfrak{S}_n sofort wieder durch den nach rechts wirkenden Operator \mathfrak{S}_n ersetzt werden, da dies lediglich eine Vertauschung der Integrations- und Summationsvariablen bedeutet; da ferner $\pi_n F_n \psi_n$ gegen Permutationen der Paarvariablen (P_{nl} , $l = 1 \dots n-1$) invariant ist, ist \mathfrak{S}_n einfach durch die Paaranzahl n ersetzbar. Ebenso kann in der dritten Zeile von (49) \mathfrak{S}_n durch \mathfrak{S}_n oder durch n ersetzt werden. In der zweiten und vierten Zeile andererseits ersetzen wir den Summationsindex n durch $n-1$; dadurch können alle Integralzeichen von der Klammer zusammengefaßt werden¹⁾, und man erhält:

$$\begin{aligned} & \sum_n \prod_{l=1}^n \int d\underline{x}_l \int d\underline{x}_l \{ \psi_{n-1}^* \zeta_n^{\mu*} U^* (\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) n \pi_n F_n \psi_n \\ & + \psi_n^* \zeta_n^{\mu} V^* (\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) \pi_{n-1} F_{n-1} \psi_{n-1} \\ & \mp \psi_n^* \pi_n n U (\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) \zeta_n^{\mu} F_{n-1} \psi_{n-1} \\ & \mp \psi_{n-1}^* \pi_{n-1} V (\underline{x}_n, \underline{x}_n, X) \zeta_n^{\mu*} F_n \psi_n \} = 0. \end{aligned}$$

¹⁾ An dieser Stelle ist ersichtlich, warum in (43) die Integration über die Zeitkoordinaten der L -Paare unentbehrlich ist.

Nun ist aber nach (44) und (7)

$$\begin{aligned}\pi_n \zeta_n'' &= \pi_{n-1} \cdot (-1) \gamma_{+}^4 \gamma_{-}^4 \zeta_n'' = -\pi_{n-1} \gamma_{+}^4 \gamma_{-}^4 \gamma_{+}'' \eta_n \\ &= -\pi_{n-1} \gamma_{+}^4 \gamma_{+}^4 \gamma_{+}'' \eta_n \\ &= \pm \pi_{n-1} \zeta_n'' = \pm \zeta_n'' \pi_{n-1} \quad \left(\begin{array}{l} + \text{ für } \mu = 1, 2, 3; \\ - \text{ für } \mu = 4. \end{array} \right),\end{aligned}$$

ebenso

$$\zeta_n^{u*} \pi_n = \pm \pi_{n-1} \zeta_n^{u*},$$

so daß die Bedingungen (48) schließlich wie folgt geschrieben werden können:

$$\begin{aligned}\sum_n \prod_{l=1}^n \int d x_l \int d x_l \{ \psi_{n-1}^* \pi_{n-1} (n U^*(x_n, x_n, X) - V(x_n, x_n, X)) \zeta_n^{u*} F_n \psi_n \\ - \psi_n^* \pi_n (n U(x_n, x_n, X) - V^*(x_n, x_n, X)) \zeta_n'' F_{n-1} \psi_{n-1} \} \\ = 0 \quad (\mu = 1, 2, 3, 4).\end{aligned}$$

Die Potentiale sind also im Sinne von (48) selbstadjungiert, wenn

$$V(x, x, X) = n \cdot U^*(x, x, X) \quad (50)$$

gewählt wird. Greifen wir auf die Darstellung (34), (37), (38) der Funktionen U und V zurück, so können wir dies erreichen durch den Ansatz:

$$\alpha = \kappa \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad \beta = \kappa^* \cdot \sqrt{n}, \quad (51)$$

wo κ eine neue (dimensionslose) Konstante ist; damit wird nach (39)

$$\varepsilon = 32 \pi^6 |\kappa|^2. \quad (52)$$

Hierdurch sind wir nun in der Lage, die zeitlichen Ableitungen von Erwartungswerten allgemein gemäß Gleichung (46) berechnen zu können.

Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß mit (50) auch das invariante Potential $i\varphi$ selbstadjungiert ist:

$$\sum_n \prod_{l=1}^n \int d x_l \int d x_l \psi_n^* \{ \varphi^*(X) \pi_n + \pi_n \varphi(X) \} F_n \psi_n = 0. \quad (53)$$

Der Beweis ergibt sich genau wie oben für $i\Phi^4$, und zwar mit Hilfe der Relationen

$$\pi_n \eta_n = -\eta_n \pi_{n-1}, \quad \eta_n^* \pi_n = -\pi_{n-1} \eta_n^*.$$

Da andererseits auch der Operator $i\omega^0$ (19) selbstadjungiert ist¹⁾:

$$\sum_n \prod_{l=1}^n \int d x_l \int d x_l \psi_n^* \{ \omega_n^{0*} \pi_n + \pi_n \omega_n^0 \} F_n \psi_n = 0, \quad (54)$$

¹⁾ ω^{0*} ist definiert durch: $\psi^* \omega^{0*} = (\omega^0 \psi)^*$.

wie durch partielle Integration leicht verifiziert werden kann¹⁾, so gilt dasselbe schließlich auch für den Operator $i\omega$ (18):

$$\sum_n \prod_{l=1}^n \int d x_l \int d x_l \psi_n^* \{ \omega_n^* \pi_n + \pi_n \omega_n \} F_n \psi_n = 0.$$

Vermöge der Wellengleichung (16) ist aber

$$\omega_n \psi_n = 0 \quad \text{und} \quad \psi_n^* \omega_n^* = 0;$$

mithin folgt:

$$\sum_n \prod_{l=1}^n \int d x_l \int d x_l \psi_n^* \pi_n \{ \omega_n F_n - F_n \omega_n \} \psi_n = 0,$$

oder auch

$$[\omega, F] = [\omega^0 + \sum_m \varphi(X_m), F] = 0. \quad (55)$$

§ 7. *Feldgleichungen; Zusammenhang mit der D.F.P.-Theorie.* Werden die Gleichungen (46) und (55) speziell auf die *Potentiale* $F = \Phi^u(X)$ und $F = \varphi(X)$ angewendet (wobei X^r die Koordinaten eines beliebigen Aufpunktes bedeuten, die von den Partikelkoordinaten unabhängig sind), so kommt, bei Berücksichtigung der Vertauschungsrelationen (36), (41) und (42):

$$\frac{\partial}{\partial T_m} \overline{\Phi^u(X)} = i \overline{\Gamma_m^4 \Gamma_m^u \varepsilon D(X - X_m)}, \quad (56)$$

$$\frac{\partial}{\partial T_m} \overline{\varphi(X)} = 0, \quad (57)$$

$$[\omega^0, \overline{\Phi^u(X)}] = 0, \quad (58)$$

$$[\omega^0, \overline{\varphi(X)}] = i \varepsilon \sum_m \overline{D(X - X_m)}. \quad (59)$$

Aus (20) und (58) folgt:

$$\frac{\partial \overline{\varphi(X)}}{\partial X^u} = \frac{\partial}{\partial X^u} \overline{\varphi(X)} = 0. \quad (60)$$

Die Gleichungen (60) und (57) sagen aus, daß der Erwartungswert von $\varphi(X)$ weder von den Parametern X^μ ($\mu = 1 \dots 4$) noch von den M -Zeiten T_m abhängt, also eine *Konstante* ist. Ferner ergibt (59) in Verbindung mit (27):

$$\sum_u \frac{\partial \overline{\Phi^u(X)}}{\partial X^u} = \sum_u \frac{\partial}{\partial X^u} \overline{\Phi^u(X)} = -\varepsilon \sum_m \overline{D(X - X_m)}. \quad (61)$$

¹⁾ Es ist zu beachten, daß x_l^4 , \underline{x}_l^4 in (19) die *imaginären* Zeitkoordinaten bedeuten (also $x^{4*} = -x^4$)!

Die Differentialgleichungen für das Viererpotential $\bar{\Phi}$, die wir mit (56) und (61) gewonnen haben, sind völlig gleichlautend mit denjenigen der mehrzeitigen Feldtheorie von D. F. P. Dabei ist hervorzuheben, daß die Gleichung (61), welche in der bisherigen Quantenelektrodynamik als „Nebenbedingung“ für die Wellenfunktion ψ ein besonderes Postulat bildete, sich hier als notwendige Folge der L-Wellengleichung (16) ergeben hat. Die allgemeinste Form dieser „Nebenbedingung“ erhält man, indem man in (55) $F = \varphi(X) \cdot F_M$ einsetzt, wo F_M eine beliebige Funktion der (Orts-, Zeit- und Spin-) Koordinaten der M-Partikeln darstellt; da F_M mit ω^0 und mit $\varphi(X_m)$ vertauschbar ist, folgt mit Hilfe von (27) und (41):

$$\sum_{\mu} \frac{\partial \Phi^{\mu}(X)}{\partial X^{\mu}} \cdot F_M = - \varepsilon \sum_m D(X - X_m) \cdot F_M. \quad (62)$$

Um den Anschluß an die D. F. P.sche Theorie vollständig herzustellen, brauchen wir jetzt nur noch zu zeigen, daß die Potentialoperatoren $\Phi^{\nu}(X)$, als Funktionen der Aufpunktskoordinaten X betrachtet, Lösungen der homogenen Wellengleichung sind:

$$\sum_{\mu} \frac{\partial^2}{\partial X^{\mu^2}} \Phi^{\nu}(X) = 0. \quad (63)$$

Nach (13) und (34) ist das der Fall, wenn

$$\sum_{\mu} \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^{\mu^2}} = \sum_{\mu} \frac{\partial^2 v(x)}{\partial x^{\mu^2}} = 0. \quad (64)$$

Dies leisten nun aber in der Tat die in § 5 mit Rücksicht auf die Vertauschungsrelationen gewählten Funktionen (37), (38): in den vierfachen Fourier-Integralen für u und v treten nämlich als Wellenzahlvektoren k im Limes $q = 0$ nur Nullvektoren auf ($\sum_{\mu} k^{\mu^2} = 0$), was dasselbe bedeutet wie (64) oder (63). Genauer gesagt: wenn für irgendeinen Operator F im Limes $q = 0$ der Erwartungswert $\overline{\Phi^{\nu}(X) \cdot F}$ endlich ist, so folgt:

$$\lim_{q=0} \sum_{\mu} \frac{\partial^2 \Phi^{\nu}(X)}{\partial X^{\mu^2}} \cdot F = 0, \quad (65)$$

und diese Aussage ist im Hinblick auf alle Anwendungen der Identität (63) äquivalent.

Unser Viererpotential Φ besitzt also tatsächlich alle die Eigenschaften, die für das „elektromagnetische Potential“ in der mehrzeitigen Quantenelektrodynamik charakteristisch sind [Wellengleichung (63), Nebenbedingung (62) und Vertauschungsrelationen (36)]; folglich müssen alle Aussagen

unseres Formalismus, die sich auf die M -Partikeln und auf die „Feldstärken“

$$F^{\mu\nu}(X) = \frac{\partial \Phi^\mu(X)}{\partial X^\nu} - \frac{\partial \Phi^\nu(X)}{\partial X^\mu}$$

beziehen, mit den Aussagen der bisherigen Theorie übereinstimmen. Beispielsweise kann die Ableitung der *Maxwellschen Gleichungen* für die Erwartungswerte der Feldstärken im *einzeitigen Grenzfall*¹⁾ genau so erfolgen, wie dies aus der Arbeit von D. F. P.²⁾ bekannt ist; insbesondere sind die Operatoren der *elektrischen Ladungs- und Stromdichte* dieselben wie in der Heisenberg-Paulischen Theorie [nur sind hier natürlich die Erwartungswerte nach (43) zu berechnen]. Durch Verwendung der üblichen Näherungsmethoden (Abspaltung des statischen Feldes, dann Störungsrechnung) kann man sich auch an einzelnen Problemen (z. B. Lichtemission) von der Äquivalenz der Theorien überzeugen. Schließlich sei erwähnt, daß die vom Verfasser³⁾ (zwecks Elimination der elektromagnetischen Trägheit) vorgeschlagene Präzisierung der Wellengleichungen (12) ebenfalls hierher übertragbar ist.

§ 8. *Andere Symmetrieforderungen.* In § 3 haben wir darauf hingewiesen, daß die Symmetriebedingung, die wir dort der ψ -Funktion bezüglich ihrer Abhängigkeit von den L -Variablen auferlegten, nicht die einzig mögliche ist. Während wir in § 3 bis 7 lediglich Invarianz gegenüber Vertauschungen verschiedener L -Paare verlangten, könnte man beispielsweise auch daran denken, das *Paulische Ausschlußprinzip* auf die L -Partikeln anzuwenden und zu fordern, daß die ψ -Funktion jeweils bei Vertauschung der Variablen zweier gleichartiger L -Partikeln das Vorzeichen ändert. Hierbei ergeben sich nun wieder zwei Möglichkeiten: Die oben formal als „positiv“ und „negativ“ bezeichneten L -Teilchen können entweder als *verschiedenartig* oder als *gleichartig* betrachtet werden⁴⁾.

¹⁾ Dieser ist dadurch charakterisiert, daß die Zeitkoordinaten der M -Partikeln T_1, T_2, \dots, T_N dem laufenden Zeitparameter $T = -iX^4$ gleichgesetzt werden. Die L -Partikeln können an diesem Grenzübergang natürlich nicht mehr teilhaben, da ja ihre Zeitkoordinaten bereits herausintegriert sind. — ²⁾ l. c., § 6. — ³⁾ G. Wentzel, ZS. f. Phys. **86**, 479, 635, 1933; **87**, 726, 1934. — ⁴⁾ Ein Kriterium hierfür kann man vielleicht den Ruhmassen \bar{m}_+, \bar{m}_- der beiden Teilchensorten entnehmen. Der Umstand, daß in der L -Wellengleichung (16) der ω -Operator keine Massenterme enthält [und auch nicht enthalten darf, da sonst (20) nur triviale Lösungen haben würde], ist dahin zu interpretieren, daß $\bar{m}_+ + \bar{m}_- = 0$ ist. Ist speziell $\bar{m}_+ = \bar{m}_- = 0$, so könnten die Teilchensorten als gleichartig, anderenfalls ($\bar{m}_+ = -\bar{m}_- \neq 0$) als verschiedenartig gelten. Freilich liefert die Theorie, soweit sie hier entwickelt ist, keine Handhabe zur physikalischen Bestimmung jener Massen.

Im *ersten Falle* wird man fordern, daß ψ in den positiven Partikeln einerseits, in den negativen andererseits antisymmetrisch ist¹⁾:

$$P_{+l'l'} \psi = -\psi, \quad P_{-l'l'} \psi = -\psi \quad (l, l' = 1 \dots n). \quad (66)$$

Dann müssen $\Phi^\mu \psi$ und $\varphi \psi$ ebenfalls dieser selben Symmetrieforderung genügen, was zutrifft, wenn der Operator \mathfrak{S}_n in (13) und (26) folgendermaßen gewählt wird:

$$\mathfrak{S}_n = \left(1 - \sum_{l=1}^{n-1} P_{+nl}\right) \left(1 - \sum_{l'=1}^{n-1} P_{-nl'}\right). \quad (67)$$

Im *zweiten Falle* wird man zweckmäßig die formale Unterscheidung in „positive“ und „negative“ Teilchen fallen lassen und statt dessen eine durchgehende Numerierung einführen, etwa gemäß folgender Tabelle²⁾:

Alte Nummer	$\frac{1}{+}$	$\frac{1}{-}$	$\frac{2}{+}$	$\frac{2}{-}$...	$\frac{n}{+}$	$\frac{n}{-}$
Neue Nummer	1	2	3	4	...	$2n-1$	$2n$

Fordert man nunmehr Antisymmetrie in *sämtlichen L-Partikeln*:

$$P_{ll'} \psi = -\psi \quad (l, l' = 1 \dots 2n), \quad (68)$$

so lautet der entsprechende Operator \mathfrak{S}_n :

$$\mathfrak{S}_n = \frac{1}{2} \left(1 - \sum_{l=1}^{2n-1} P_{2n,l}\right) \left(1 - \sum_{l'=1}^{2n-2} P_{2n-1,l'}\right), \quad (69)$$

oder auch:

$$\mathfrak{S}_n = 1 - \sum_{l=1}^{2n-2} P_{2n,l} - \sum_{l=1}^{2n-2} P_{2n-1,l} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{2n-2} \sum_{\substack{l'=1 \\ l' \neq l}}^{2n-2} P_{2n,l} P_{2n-1,l'} \quad (70)$$

Die letztere Darstellung (70) beruht darauf, daß die in § 2 definierten Paar-matrizen η und ζ^μ in den Spinindizes der beiden Partner antisymmetrisch sind:

$$\eta_{q_1 q_2} = -\eta_{q_2 q_1}, \quad \zeta_{q_1 q_2}^\mu = -\zeta_{q_2 q_1}^\mu.$$

[vgl. die Tabelle auf S. 339 und Gleichung (7)], während die Funktionen U, V nach (22) und (24) bzw. (34) in den Orts- und Zeitkoordinaten der Paar-partner symmetrisch sind [wenn $g_B(z) = g_B(-z)$].

¹⁾ $P_{+l'l'}$ bedeutet: Vertauschung der Variablen der positiven L -Partikeln mit den Nummern l, l' ; $P_{-l'l'}$ analog. Es ist zu beachten, daß in unserem mehrzeitigen Formalismus auch die Zeitkoordinaten mitzuvertauschen sind. — ²⁾ Hier ist die Anzahl der L -Partikeln nach wie vor als gerade ($2n$) angenommen. Anderenfalls braucht man im folgenden nur $2n$ durch die betreffende ungerade Zahl zu ersetzen.

Die Einführung des Symmetrisierungsoperators (67) oder (69), (70) an Stelle von (15) bedingt zwar einige Änderungen der obigen Rechnungen, ohne jedoch das Ergebnis wesentlich zu modifizieren. So erhält man bei der Ableitung der Vertauschungsrelationen (§ 5) — beim Übergang von (28) zu (29) — gewisse zusätzliche Terme, die aber im Limes $B = \infty$, $q = 0$ wieder verschwinden. Ferner wird bei der Aufstellung der Bedingungen für die Selbstadjungiertheit der Potentiale (§ 6) — bei der Diskussion der Gleichung (49) — die Abzählung der auszuführenden Permutationen eine andere; man sieht leicht, daß in (50) und (51) nur n durch n^2 bzw. durch $\binom{2n}{2} = n(2n-1)$ ersetzt werden muß.

Will man die Vorzüge der verschiedenen Symmetrieforderungen gegeneinander abwägen, so scheint uns unsere ursprüngliche, geringste Forderung (14), zusammen mit dem Ansatz (15), dem ganzen Formalismus am ehesten angemessen zu sein. Zwar büßen dadurch die einzelnen Partner eines Paares etwas von ihrer korpuskularen Individualität ein, während die Anwendung des Pauli-Prinzips [gemäß (66) oder (68)] die Analogie zwischen den L -Partikeln und den bekannten spinbegabten Korpuskeln (Elektronen) zweifellos stärker betonen würde. Doch ist diese Analogie ja auch in anderer Hinsicht recht lückenhaft, namentlich was die Rolle der Zeitkoordinaten der L - und M -Partikeln bei der Berechnung der Erwartungswerte (43) anlangt. Wir haben deshalb vorgezogen, in der obigen Darstellung (§ 3 bis 7) die beiden Teilchenarten nur soweit analog zu behandeln, als dies im Sinne des de Broglieschen Programms unbedingt erforderlich scheint.

Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt einiger Metalle.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1934.)

In dieser Arbeit wird der Nachweis erbracht, daß die selektiven Maxima beim äußeren lichtelektrischen Effekt von allen untersuchten Metallen nicht allein durch die *Normal*komponente des Lichtvektors bezüglich der Kathodenoberfläche bedingt sind (wie bisher entsprechend den Beobachtungen bei den Alkalien angenommen wurde), sondern auch durch die *Parallel*komponente, so zwar, daß die beiden je einer Komponente entsprechenden Maxima etwas gegeneinander verschoben erscheinen. Das Ausbleiben dieses Effektes für die Parallelkomponente des Lichtvektors bei den Alkalien wird auf die dort beobachtete Abhängigkeit der optischen Daten von der Polarisationsrichtung zurückgeführt.

Die seit Jahren bekannte Tatsache, daß der äußere lichtelektrische Strom an Alkalimetallen und Erdalkalien als Funktion der Wellenlänge eine selektive Ausprägung aufweist, schien noch in jüngster Zeit eine unter den Metallen isolierte Erscheinung zu sein. Selektivitäten an anderen Metallen waren nicht einwandfrei erwiesen¹⁾. Ferner erkannte man, daß das Auftreten dieses Effektes bei den Alkalien sowie Ba und Sr an das Vorhandensein einer *Normal*komponente des Lichtvektors (bezüglich der Kathode) gebunden sei, während die Parallelkomponente keine Spur dieser Wirkung erkennen läßt. Demgegenüber wurde eine Wirkung auch der Parallelkomponente beim Ca²⁾ und in jüngster Zeit bei Kathoden mit „Zwischenschicht“³⁾ beobachtet.

Zur weiteren Klärung dieser Zusammenhänge habe ich in einer Reihe von Arbeiten das selektive Verhalten von Metallen⁴⁾ und Nichtmetallen [Anilinfarbstoffen⁵⁾] im Sichtbaren und im Ultraviolett zunächst im gewöhnlichen monochromatischen Licht untersucht. Es ergaben sich in allen Fällen selektive Maxima, und ich konnte die bemerkenswerte Feststellung machen, daß *jede Selektivität mit einer optischen Eigenschwingung die gleiche spektrale Lage hat*, also offenbar durch das Auftreten derselben bedingt ist. Auch bezüglich der Alkalien läßt sich dieser Zusammenhang nachweisen,

¹⁾ Z. B. von verschiedenen Autoren beobachtete Maxima bei Mg, Al, Au, Cu. — ²⁾ R. W. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 111, 1913. — ³⁾ W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 115, 1933. — ⁴⁾ F. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 76, 1933. — ⁵⁾ F. Hlučka, ebenda, S. 66, 521.

mit Bezug auf die Versuche von Fleischer und Dember¹⁾ bzw. von Frehaver²⁾, welche die Absorption bzw. die Reflexion gemessen haben. Der erwähnte Zusammenhang darf somit als allgemeingültig angesehen werden.

Neben dieser ganz neuen Feststellung blieb nun noch die Frage zu klären, welchen Anteil die Normal- bzw. die Parallelkomponente des Lichtvektors an dem Zustandekommen der lichtelektrischen Selektivität hat. Bei meinen obengenannten Versuchen wurde der Spalt des Monochromators mittels einer Quarzlinse auf die Kathode abgebildet, wobei der Öffnungswinkel des abbildenden Lichtkegels etwa 15° betrug. Es kam

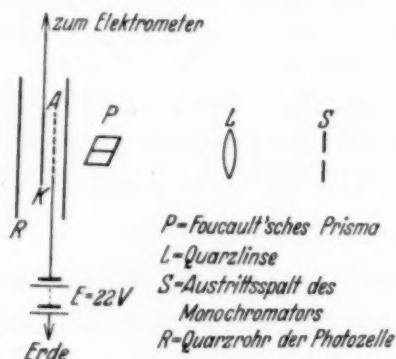


Fig. 1.

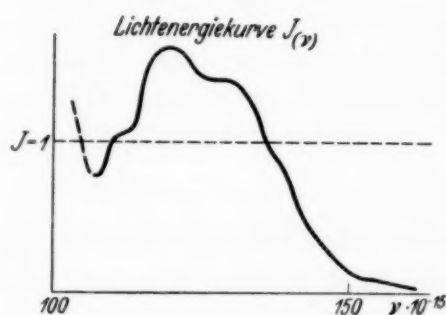


Fig. 2.

also neben der Parallelkomponente auch die Normalkomponente zur Geltung. Um den Einfluß beider getrennt zu beobachten, habe ich diese Versuche an Metallen nunmehr mit *polarisiertem* Licht wiederholt, nachdem es gelungen war, die ursprünglichen Schwierigkeiten, die sich aus der Kleinheit der beobachteten Ausschläge ergaben, zu beseitigen. Es gelang sogar, den Verlauf des lichtelektrischen Stromes bis zur Grenze der Luftdurchlässigkeit des ultravioletten Lichtes zu messen. Die Meßanordnung war die schon früher beschriebene³⁾ [Lausches Entladungsröhre, Monochromator $f: 4,5$, zylindrische Photozelle mit homogenem Feld zwischen Anode und Kathode⁴⁾, Quadrantenelektrometer, rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede]. Der Lichtspalt wurde mittels einer Quarzlinse vergrößert auf die Kathode abgebildet, wobei der Öffnungswinkel des abbildenden Lichtkegels etwa 3° betrug, also praktisch paralleles Licht auf die Zelle fiel. Als Polarisator war der Zelle ein Foucaultsches Prisma vorgeschaltet (Fig. 1).

¹⁾ R. Fleischer u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926. —

²⁾ M. K. Frehaver, Phys. Rev. **15**, 110, 1920. — ³⁾ Siehe Anm. 4, S. 68.

— ⁴⁾ Zwecks Erzielung des homogenen Feldes, das sich für die Ausprägung des selektiven Charakters als günstig erwies, wurde statt der früher benutzten Rahmenanode aus Pb eine Zickzackanode aus dünnem Messingdraht verwendet und der entstehende Lichtverlust entsprechend korrigiert.

Wie früher¹⁾ wurde die *Lichtverteilungskurve* (Fig. 2) indirekt mit Bezug auf die lichtelektrische Stromkurve von Silber bestimmt, das in dem beobachteten Bereich von 300 bis 186 m μ keine Eigenschwingung aufweist. Mit ihrer Hilfe wurden die aufgenommenen lichtelektrischen Kurven auf gleiche einfallende Energie umgerechnet. Die Kontinuität des Spektrums des Lauschen Rohres und die beträchtliche Intensität desselben gerade im kurzwelligen Ultraviolett ist ein Vorteil, der (gegenüber der sonst benutzten Quarzlampe) bei diesen Messungen besonders in die Wagschale fällt, da man nur in dem *kontinuierlichen* Spektrum hinreichend viele Meßpunkte erhält, um den Verlauf der Stromkurve genau festzustellen.

Resultate. Als Kathode wurden die schon früher durchgemessenen Metallplatten (Ag, Au, Pt, Ni, Cu, Zn) verwendet, nachdem sie frisch eingeschliffen worden waren. Zur Kontrolle wurden jedesmal wenigstens zwei Messungen mit verschiedenen Platten desselben Metalls vorgenommen und das Mittel gebildet. (Größere Differenzen als 10% wurden von der Mittelbildung ausgeschlossen und die betreffenden Meßreihen eventuell mehrmals wiederholt.) Die beobachteten Bereiche selektiver Ausprägung sind mit den ursprünglich mit nichtpolarisiertem Licht gemessenen in voller Übereinstimmung²⁾. Als wichtiges Resultat ergab sich aber die Feststellung, daß jedes selektive Maximum nunmehr in zwei nahe einander gelegene Maxima zerlegt erscheint, von denen das eine der Parallelkomponente, das andere der Normalkomponente des Lichtvektors zugehört. Die Zugehörigkeit zur Normalkomponente wird daran erkannt, daß das betreffende Maximum in der mit senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem (d. h. in der Einfallsebene schwingendem) Licht aufgenommenen Stromkurve stark ausgeprägt erscheint, in der mit *in* der Einfallsebene polarisiertem (d. h. senkrecht zu ihr schwingendem) dagegen nur schwach angedeutet ist (die mehr oder weniger starke Andeutung ist dann auf technische Ungenauigkeiten zurückzuführen). Ein Maximum aber, das in der mit *in* der Einfallsebene polarisiertem Licht aufgenommenen Stromkurve stark hervortritt, wird auch in der mit senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht aufgenommenen Stromkurve fast ebenso stark zur Geltung kommen, weil hier der Lichtvektor sowohl eine Normal- als auch eine Parallelkomponente (bezüglich der Kathode) aufweist, deren Größe überdies mit dem Einfallswinkel φ variiert. Beide Maxima liegen meist so nahe nebeneinander, daß sie sich teilweise überlagern, sie können aber auch getrennt nebeneinander erscheinen.

¹⁾ Siehe Anm. 4, S. 359. — ²⁾ l. c. S. 78.

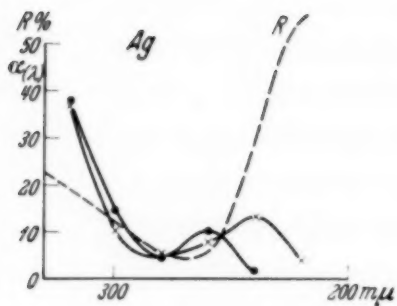


Fig. 3.

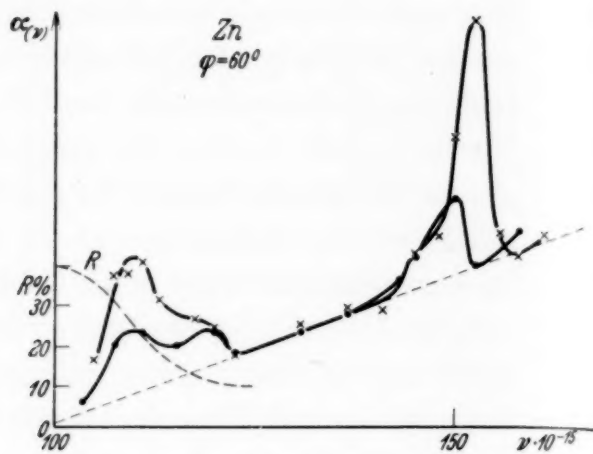


Fig. 4.

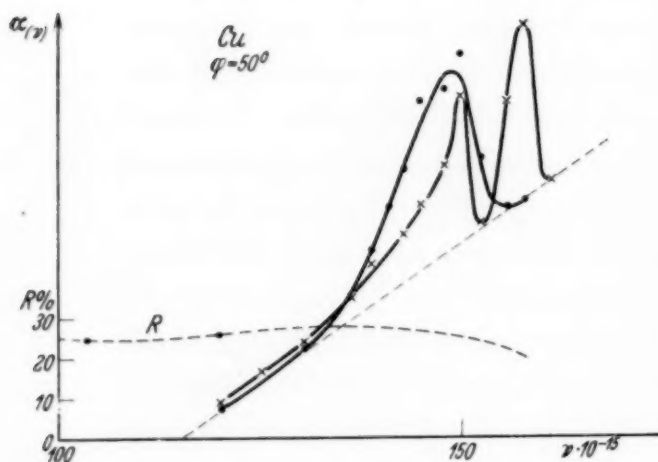


Fig. 5.

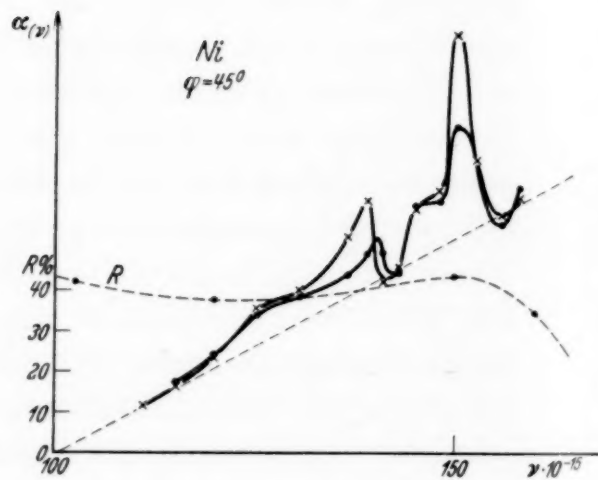


Fig. 6.

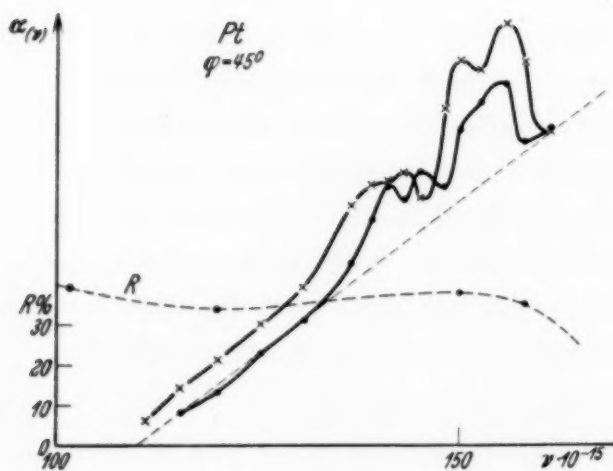


Fig. 7.

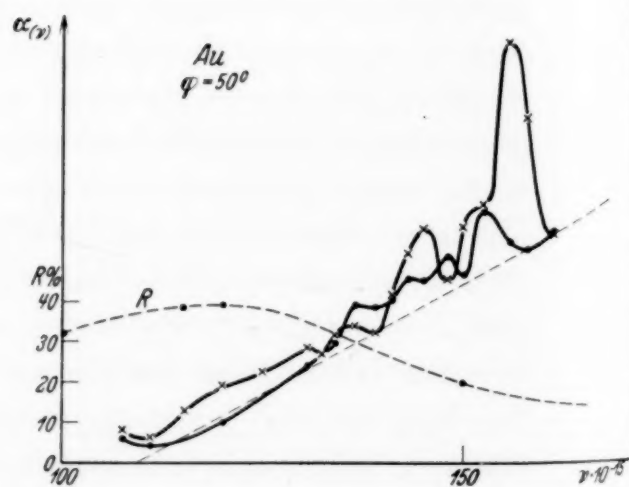


Fig. 8.

In den Fig. 3 bis 8 bedeutet: \times gemessen für in der Einfallsebene schwingendes Licht,
 \bullet gemessen für senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht.

Was die spektrale Lage der beobachteten Maxima betrifft, lassen sich dieselben bei den durchgemessenen Metallen (und auch bei den früher gemessenen) in Gruppen ordnen: 1. $\lambda > 300 \text{ m}\mu$ (Ag), 2. $\lambda = 250 - 270$ (Zn, Sn, Al), 3. $\lambda = 230 - 190$ (bei allen hier gemessenen Metallen mit Ausnahme von Ag), 4. für $\lambda < 190$ dürften jedenfalls bei Ag und den Alkalien Maxima auftreten.

Den unter Gruppe 3 fallenden Maxima ist für alle untersuchten Metalle gemeinsam, daß das kürzerwellige Maximum der *Normal*komponente des Lichtvektors zugehört.

Bei den untersuchten Metallen wurden folgende Maxima festgestellt (Fig. 3 bis 8):

I. Für die *Normal*komponente:

	Ag	Cu	Zn	Au	Ni	Pt
$\lambda =$	330	190	197 270	193 207	200 215	193 200

II. Für die *Parallel*komponente:

	Ag	Cu	Zn	Au	Ni	Pt
$\lambda =$	320	200	200 250	197 220	205 230	207 213

Von diesen Metallen weisen also Zn, Au, Ni und wahrscheinlich auch Pt zwei Paare Maxima in dem betrachteten Spektralbereich auf, was auf zwei mehr oder weniger nahe gelegene Eigenschwingungen hinweist. Bei Ag liegt offenbar die kürzerwellige Eigenschwingung in dem von Luft bereits absorbierten Ultraviolett (wie man an dem Verlauf der Reflexionskurve erkennt, siehe Fig. 16), bei Cu dürfte die längerwellige Eigenschwingung bis ins sichtbare Bereich gerückt sein.

Daß bei Ni und Pt das der *Normal*komponente zugehörige Maximum auch in der Stromkurve der *Parallel*komponente merklich hervortritt, ist auf Unebenheit der Oberfläche zurückzuführen, da hier dünne Bleche verwendet wurden, die sich nicht als Spiegel einschleifen ließen.

In den Figuren sind die Reflexionskurven eingezeichnet, die lichtelektrischen Stromkurven wurden nach ihnen korrigiert. Größere Schwankungen im Verlauf der Reflexion finden sich jedoch bloß bei Ag, Zn und Au. Wichtig ist hier die Feststellung, daß die Berücksichtigung der Reflexion den selektiven Charakter keineswegs verwischt, sondern in allen Fällen *verstärkt*. Die Lage der Eigenschwingungen ist durch die Lage der Reflexionsmaxima charakterisiert, genauer durch den Verlauf der optischen Konstanten, der in der früheren Arbeit angegeben wurde (l. c.). Überdies

gibt die Zusammenstellung der Reflexionskurven in Fig. 16 ein anschauliches Bild dieser Verhältnisse¹⁾.

Außer den Stromkurven als Funktion der Frequenz wurde noch die Stromstärke als Funktion des *Einfallswinkels* des Lichtes für beide Polarisationsrichtungen aufgenommen, und zwar für verschiedene Wellenlängen bei Zn und Cu. Für diese Funktionen finden sich bei Drude²⁾ Formeln abgeleitet, welche die absorbierte Lichtenergie als Funktion des Einfallswinkels angeben:

a) für das zur Einfallsebene *senkrecht* schwingende Licht

$$J_{\perp} = J_e \frac{4 n \cos \varphi}{n^2 (1 + k^2) + 2 n \cos \varphi + \cos^2 \varphi},$$

b) für das *in* der Einfallsebene schwingende Licht

$$J_{\parallel} = J_e \frac{4 n \cos \varphi}{n^2 (1 + k^2) \cos^2 \varphi + 2 n \cos \varphi + 1}.$$

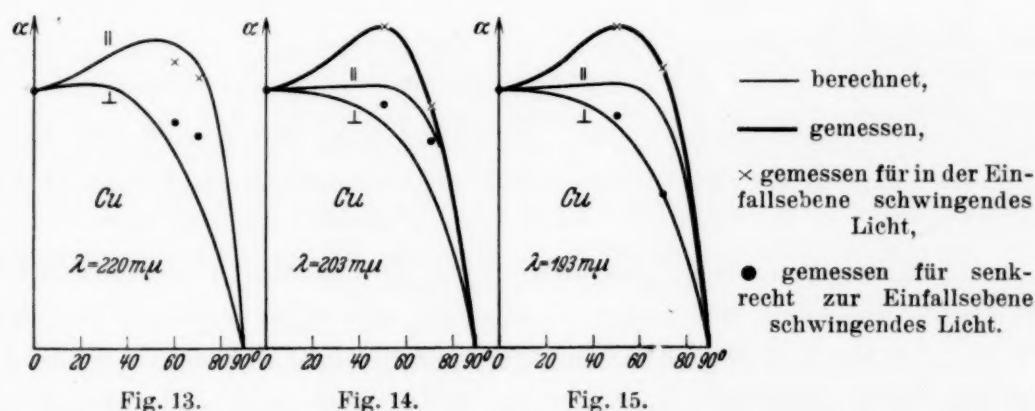
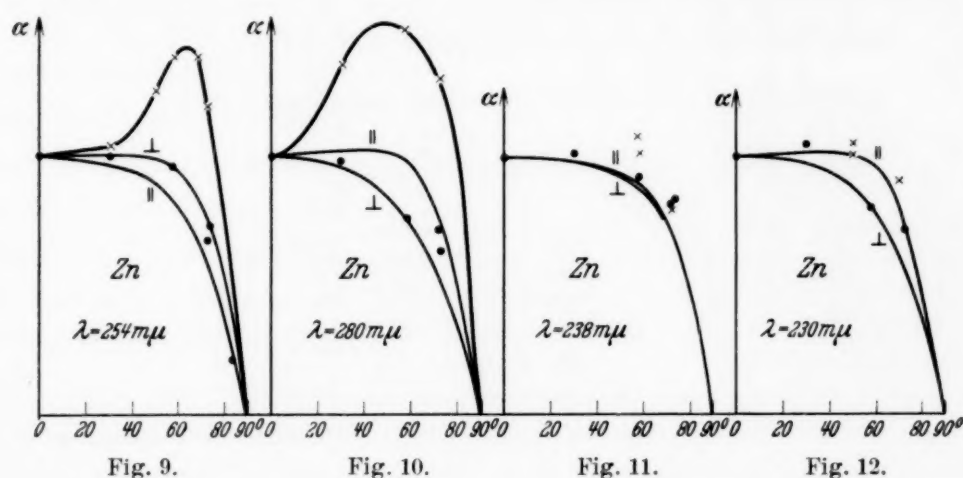
Je nach der Größe des Brechungsindex n und des Absorptionskoeffizienten k hat die eine oder die andere der Kurven ein Maximum, und zwar normalerweise J_{\parallel} , bei sehr kleinem n aber J_{\perp} .

Tritt nun bei der betreffenden Wellenlänge Selektivität auf, so zeigt sich (unabhängig von dem vorerwähnten Maximum) in der Funktion J_{\parallel} entsprechenden lichtelektrischen Stromkurve $\alpha_{(v)}$ ein starkes Maximum, weil dann der lichtelektrische Strom stärker anwächst als der Proportionalität mit dem absorbierten Licht entsprechen würde. Diese Kontrollmessungen ergaben in allen Fällen ein mit dem Verlauf der $\alpha_{(v)}$ -Funktion übereinstimmendes Resultat. Diese Kurven wurden gemessen und berechnet bei Zn für die Wellenlängen 280, 254, 238, 230 m μ (Fig. 9 bis 12), bei Cu für $\lambda = 220, 203, 193$ m μ (Fig. 13 bis 15). Die für die Berechnung benutzten optischen Konstanten sind in folgender Tabelle zusammengestellt (sie wurden zum Teil, soweit Meßergebnisse nicht vorliegen, schätzungsweise extrapoliert)³⁾:

λ								
280					220			
254					203			
238					193			
230								
Zn					Cu			
n					n			
k					k			
0,45					1,20			
0,55					0,90			
0,67					1,00			
0,73					1,08			
2,80					1,12			
1,11					1,00			
1,00								
1,40								

¹⁾ Zusammengestellt nach Messungen von W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910; R. S. Minor, ebenda **10**, 581, 1903; P. R. Gleason, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 551, 1929. — ²⁾ W. Drude, Wied. Ann. **35**, 523, 1888. — ³⁾ Fr. Gross (ZS. f. Phys. **31**, 637, 1925) hat bereits für Au und Cu derartige Messungen durchgeführt und daraus auf selektiven Effekt beider Metalle im kurzwelligen Ultraviolett geschlossen. Für die Alkalimetalle und deren Legierungen sind diese Kurven von verschiedenen Autoren aufgenommen worden (zuerst J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **61**, 445, 1897). — ⁴⁾ Extrapoliert nach den Messungen von W. Meyer, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910. — ⁵⁾ Ebenso nach R. S. Minor, Ann. d. Phys. **10**, 581, 1903.

Wie aus den Fig. 9 bis 15 zu ersehen, geben die Beobachtungen den berechneten Kurvenverlauf so gut wieder, als man dies bei der Ungenauigkeit der optischen Konstanten überhaupt erwarten kann. Die maximalen Überhöhungen treten nur für jene Wellenlängen auf, bei welchen in den Stromkurven selektiver Charakter festgestellt wurde. Bemerkenswert



sind insbesondere die zu erwartenden Abweichungen von den mit zuverlässigen optischen Konstanten berechneten Kurven in Fig. 9, 10.

Es bleibt nunmehr noch die Frage zu beantworten, ob die Alkalien gegenüber den anderen Metallen hinsichtlich ihrer lichtelektrischen Selektivität eine Sonderstellung einnehmen oder nicht. Bereits in meiner früheren Arbeit habe ich darauf hingewiesen, daß auch bei den Alkalien die Selektivitäten am Orte optischer Eigenschwingungen liegen. Ein Unterschied scheint nun noch hinsichtlich der Wirkung der *Parallelkomponente* des Lichtes zu bestehen, da dieser (im Unterschied von den hier untersuchten Metallen) gar keine Selektivität in den Stromkurven zukommt. Dieser Unterschied erweist sich aber nur als ein scheinbarer. Nach Untersuchungen

von Frehaver¹⁾ treten nämlich die den lichtelektrischen Maxima bei K und Na entsprechenden Reflexionsmaxima nur für die Normal-

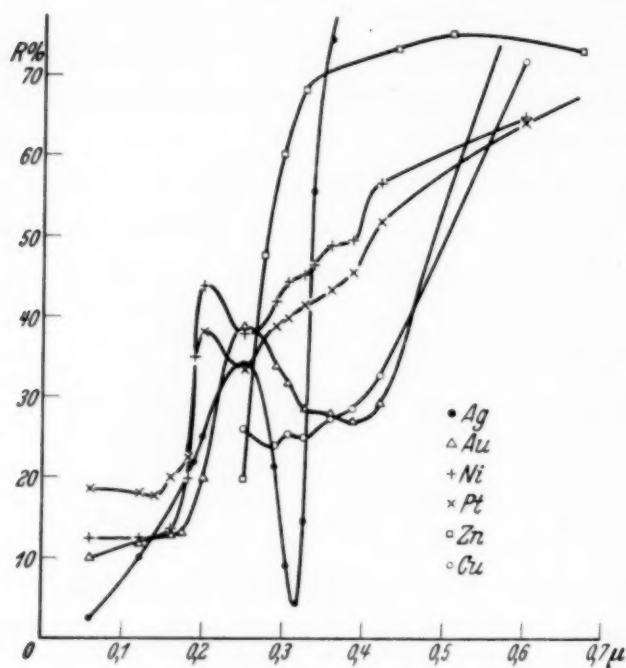


Fig. 16.

komponente des Lichtes auf, woraus man schließen kann, daß auch die entsprechenden Eigenschwingungen nur für das in der Einfallsebene schwingende Licht merklich erregt werden. Damit wäre aber der Ausfall des selektiven Effektes bei der Parallelkomponente verständlich, und die Sonderstellung der Alkalien von dem lichtelektrischen auf einen optischen Unterschied zurückgeführt.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die selektiven lichtelektrischen Maxima für die Metalle Ag, Au, Pt, Ni, Cu, Zn für beide Polarisationsrichtungen des Lichtes bestimmt.

2. Es wurde der lichtelektrische Strom als Funktion des Einfallswinkels für beide Polarisationsrichtungen gemessen, und näherungsweise berechnet.

3. Es konnte der neue, für alle untersuchten Metalle gültige Satz aufgestellt werden, daß *jeder optischen Eigenschwingung zwei nahe einander gelegene lichtelektrische Maxima entsprechen, deren je eines der Parallel- bzw. der Normalkomponente des Lichtvektors zugehört.*

Ich danke dem Institutsvorstand Prof. Dr. E. Lohr für die bereitwillige Unterstützung und sein reges Interesse an meinen Arbeiten. Der benutzte Monochromator ist von Prof. Dr. Cl. Schaefer (Universität Breslau) leihweise zur Verfügung gestellt worden, dem ich hierfür wie schon anlässlich früherer Arbeiten zu Dank verpflichtet bin.

Brünn, Physikalisches Institut der Deutschen Techn. Hochschule, Oktober 1934.

¹⁾ Siehe Anm. 2, S. 360.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken.

Von A. Güntherschulze und Hans Betz in Dresden.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1934.)

In frisch formierten Oxydschichten auf Al und Ta sind drei Strömungsgebiete zu unterscheiden. 1. Bei kleineren Feldstärken reiner Elektronenstrom nach der Formel $j = a \cdot e^{B\mathfrak{E}}$. 2. Bei größeren Feldstärken Elektronenstrom und Ionenstrom vergleichbarer Größe. Der Elektronenstrom folgt auch hier der obigen Formel, doch ist B etwa doppelt so groß wie zuvor. Der Ionenstrom, der das Kennzeichen des Durcheinanderhindurchgleitens von Metallionen- und Sauerstoffionengitter ist, läßt sich gleich gut durch die drei Formeln:

$$j = a \cdot e^{B\mathfrak{E}}, \quad j = a \cdot e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}, \quad j = a \cdot \mathfrak{E}^2 e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$$

darstellen, weil die Stromstärke mit der Feldstärke enorm zunimmt, so daß das Feldstärkenbereich, in dem Messungen möglich sind, ziemlich eng ist ($9,5 - 11,1 \cdot 10^6$ Volt/cm). Aus den Einzelströmen läßt sich die Kurve des Wirkungsgrades der Formierung berechnen, die mit der unmittelbar gemessenen befriedigend übereinstimmt. — Bei mehrere Tage gealterten Oxydschichten treten Verzögerungserscheinungen auf. Wird die Spannung plötzlich über die Formierungsspannung erhöht, so setzt das Gittergleiten nicht sofort, sondern erst nach etwa 20 sec ein.

Die vorliegende Untersuchung ist die unmittelbare Fortsetzung unserer Veröffentlichung über die Elektronenströmung in Isolatoren bei extremen Feldstärken¹⁾. Die Feldstärken wurden über die dieser ersten Untersuchung hinaus so weit gesteigert, daß die beiden Gitter, das Metallionengitter und das Sauerstoffionengitter durcheinander hindurchgleiten, so daß die Oxydschicht wächst. Der Hauptgegenstand der Untersuchung ist der Zusammenhang zwischen Gittergleitgeschwindigkeit und elektrischer Feldstärke.

Die Untersuchungsmethode war folgende: Eine Anode genau bekannter und begrenzter Oberfläche, bei Al hochglanzgewalztes, sehr reines Blech, bei Ta hochglanzpolierter Stab von 4 mm Durchmesser, wurde mit konstant gehaltener Stromdichte eingeschaltet und die Formierungsgeschwindigkeit, das ist die Geschwindigkeit des Spannungsanstiegs in Volt pro Minute, be-

¹⁾ A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1934.

stimmt. Im Augenblick des Erreichens einer genau bestimmten Spannung wurde der Strom plötzlich unterbrochen, die Zelle auf eine Kapazitätsmeßbrücke umgeschaltet und die elektrostatische Kapazität der gebildeten Schicht in bekannter Weise gemessen.

Dann wurde aus der Kapazität und der Oberfläche die Schichtdicke ($\varepsilon = 7,45$ bei Al und $\varepsilon = 11,6$ bei Ta), aus der Schichtdicke und der Spannung beim Ausschalten die Feldstärke beim Ausschalten, aus der Schichtdicke und der Formierungsgeschwindigkeit der Wirkungsgrad der Formierung, d. h. die Aufteilung der Gesamtstromdichte in Ionenstromdichte und Elektronenstromdichte berechnet, so daß beide über der Feldstärke aufgetragen werden konnten.

Diese Versuche wurden in einem möglichst weiten Stromdichtenbereich durchgeführt und häufig wiederholt, so daß eine große Reihe Einzelwerte zur Mittelung zur Verfügung stand. Die Versuche ergaben im allgemeinen, daß die beiden Stromdichten so außerordentlich schnell mit der Feldstärke zunahmen, daß eine äußerst sorgfältige Bestimmung dieser Feldstärke nötig war, wenn einigermaßen sichere Kurven erhalten werden sollten. Hiernach unterscheiden sich diese Versuche von den früheren außer durch die höhere Feldstärke noch grundlegend dadurch, daß früher die Strömung in den Schichten untersucht wurde, nachdem sie tagelang an Spannung gelegen hatten, während jetzt die Messungen nach einer Formierungsdauer ausgeführt wurden, die von 10 Sekunden bis zu einigen Minuten ging.

A. Versuche mit Al.

Bei Al hielt sich die Streuung der Einzelwerte in erträglichen Grenzen.

1. Gebiet kleinerer Feldstärken mit ganz überwiegender Elektronenströmung.

Während in der ersten Arbeit gezeigt worden war, daß nach genügend langer Formierung bei Al die Elektronenstromdichte unterhalb von 12 Volt nach einer e -Funktion, oberhalb nach einer klaren Potenzfunktion ansteigt, ergab sich hier stets eine e -Funktion, und zwar lagen die Werte nur bei der Formel (1) $j_- = a e^{B\mathfrak{E}}$ auf einer Geraden, während sowohl die Funktion

$$j_- = a e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$$

als auch die Funktion:

$$j_- = a \mathfrak{E}^2 e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$$

zu gleichmäßig gekrümmten Kurven führten.

Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einer größeren Anzahl gemittelter Messungen für eine Schichtdicke von $\delta = 100 \text{ m}\mu$, was bei einer Stromdichte von 2 mA/cm^2 einer Formierung bis etwa 100 Volt entspricht.

Tabelle 1.

ϑ	B	$1/a$	Gültigkeitsbereich der Formel	
			\mathcal{E} MVolt/cm	j $\mu\text{A/cm}^2$
8,2° C	$0,717 \cdot 10^{-6}$	11,54	3,5—10	1—100
10,0	0,725	31,40	3,5—10	1—100
20,0	0,723	7,95	3 — 9,5	1—100
24,0	0,680	8,70	3 — 9,5	1—100
Mittel:	$0,711 \cdot 10^{-6}$			

Die Tabelle zeigt, daß B in den allerdings ziemlich engen Grenzen von 8,2 bis 24° C nicht merklich von der Temperatur abhängig ist, während a unregelmäßig schwankt.

Fig. 1 gibt unterhalb des Knickes eine derartige Kurve des Elektronenstromes.

Wie erwähnt, tritt der Ionenstrom in diesem ganzen Bereich noch völlig hinter den Elektronenstrom zurück.

Er beträgt weniger als 1% davon. Versuche bei anderen Schichtdicken ergaben die gleichen B -Werte.

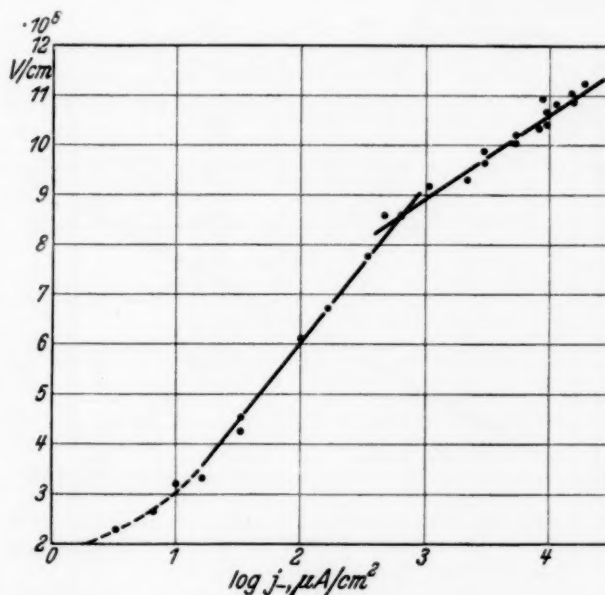


Fig. 1. Aluminium in Boraxlösung. $\vartheta = 20^\circ \text{ C}$.
Abhängigkeit des Elektronenstromes von der
Feldstärke bei einer Schichtdicke von etwa $100 \text{ m}\mu$.

II. Gebiet größter Feldstärken mit Elektronen- und Ionenleitung gleicher Größenordnung.

a) Die Elektronenleitung. Bei einer Feldstärke von 9,5 bis 10 MVolt/cm hat die Kurve der Elektronenstromdichte einen plötzlichen Knick, oberhalb dessen die Stromdichte mit der Feldstärke beträchtlich schneller, aber wiederum durchaus geradlinig ansteigt.

Es gilt jetzt die Gleichung $j_- = a e^{B\mathfrak{E}}$

Tabelle 2.

ϑ	B	$1/a$
8,2° C	$1,495 \cdot 10^{-6}$	$2,07 \cdot 10^4$
20,0	1,438	$4,96 \cdot 10^3$
Mittel:	$1,467 \cdot 10^{-6}$	

Der Exponent B ist jetzt also fast doppelt so groß wie zuvor. Dieser Wert gilt von 9,5 bis 10 MVolt/cm und $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufwärts, soweit wie sich die Messungen überhaupt durchführen ließen. In Fig. 1 gibt der oberhalb des Knickes liegende Teil der Kurve den Zusammenhang.

b) Ionenleitung (Gittergleiten). Fig. 2 und 3 geben den durch Ionen transportierten Teil des Stromes, also die Ionengittergleitgeschwindigkeit

bei 20° C und $\delta = \sim 100 \text{ m}\mu$ als Funktion der Feldstärke in dreifacher Darstellung. Danach lassen sich die gemessenen Werte gleich gut durch die folgenden drei Formeln darstellen:

$$j_+ = \frac{e^{4,246 \cdot 10^{-6} \mathfrak{E}}}{2,753 \cdot 10^{16}} \mu\text{A}/\text{cm}^2, \quad (2)$$

$$j_+ = 5,25 \cdot 10^{21} \cdot e^{\frac{4,537 \cdot 10^8}{\mathfrak{E}}} \mu\text{A}/\text{cm}^2, \quad (3)$$

$$j_+ = 6,61 \cdot 10^6 \mathfrak{E}^2 \cdot e^{\frac{4,324 \cdot 10^8}{\mathfrak{E}}} \mu\text{A}/\text{cm}^2. \quad (4)$$

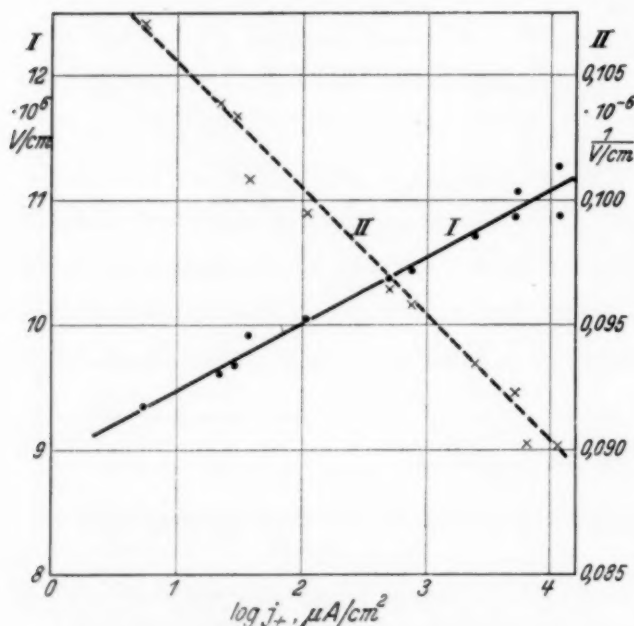


Fig. 2. Aluminium in Boraxlösung. $\vartheta = 20^\circ \text{C}$. Ionenstrom in Abhängigkeit von der Feldstärke.

Kurve I: $j_+ = a \cdot e^{B\mathfrak{E}}$.

„ II: $j_+ = a \cdot e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$.

von $9,3 \cdot 10^6$ bis $11 \cdot 10^6$ Volt/cm variiert werden konnte, so daß die verschiedenen Krümmungen der Kurven bei der unvermeidlichen Streuung der Versuchsergebnisse noch nicht stören.

Eine größere Änderung von \mathfrak{E} aber war nicht möglich, weil bei Feldstärken unter $9 \cdot 10^6$ Volt/cm der Ionenstrom ein so geringer Bruchteil des Gesamtstromes wird, daß seine Ermittlung zu ungenau wird, während bei

Daß diese drei Darstellungen gleich gut brauchbar sind, liegt daran, daß \mathfrak{E} nur

Feldstärken oberhalb von $11 \cdot 10^6$ Volt/cm der Formierungsstrom so groß und damit der Spannungsanstieg so schnell wird, daß es nicht mehr möglich ist, die im Augenblick des Ausschaltens vorhandene Spannung hinreichend genau festzustellen, zumal noch der Spannungsverlust im Elektrolyten als unerwünschtes Korrektionsglied hinzukommt.

III. Einfluß der Temperatur.

Mit der Temperatur steigen Elektronen- und Ionenstrom anscheinend ebenfalls nach einer e -Funktion an. Ihre genaue Ermittlung wurde jedoch wieder aufgegeben, weil der zugängliche Temperaturbereich dazu nicht ausreicht. Bereits bei 40°C beginnen Störungen durch chemischen Angriff

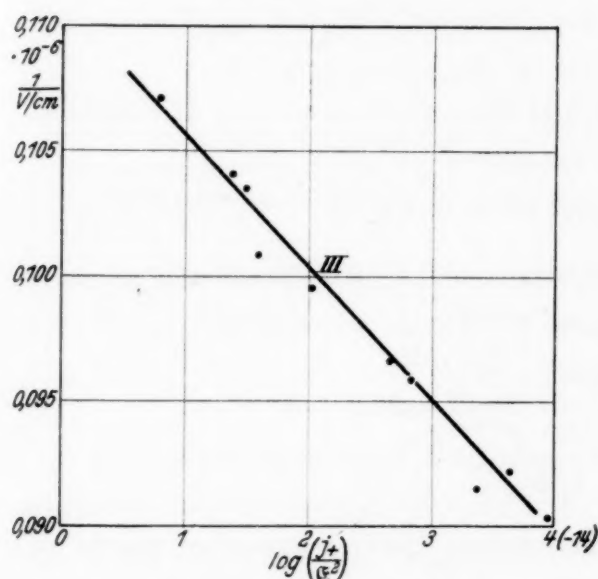


Fig. 3. Aluminium in Boraxlösung. 20°C . Ionenstrom in Abhängigkeit von der Feldstärke.

$$\text{Kurve III: } j_+ = a \cdot E^2 e^{-\frac{B}{E}}$$

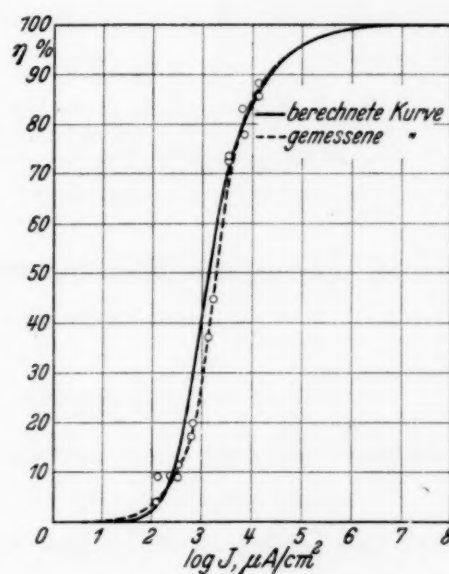


Fig. 4. Aluminium in Boraxlösung. 20°C . Kurve des Wirkungsgrades der Formierung.

des Al, die zwar noch ziemlich geringfügig sind, aber bei der hier nötigen großen Genauigkeit der Kapazitätsmessung den Versuchen eine Grenze setzen.

IV. Die Wirkungsgrad-Kurve.

Wie erwähnt, ist der Wirkungsgrad der Formierung definiert durch

$$\eta = \frac{j_+}{j_+ + j_-}$$

Hiernach läßt sich η mit Hilfe etwa der beiden Formeln (1) und (2) als Funktion von E oder von $j = j_+ + j_-$ berechnen. Tabelle 3 enthält das

Ergebnis dieser Rechnungen. Fig. 4 zeigt, wie weit die berechnete und die gemessene η -Kurve miteinander übereinstimmen.

Zu den Messungen ist zu bemerken, daß η infolge der geringfügigen unvermeidlichen Verunreinigungen des Al besonders bei sehr kleinen Stromdichten nicht unbedeutend streut. Die in Fig. 4 eingetragenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Meßreihen.

B. Tantal.

Aus Gründen, die herauszufinden bisher nicht gelang, ist die Streuung der Meßpunkte bei Tantal viel größer als bei Al, so daß die im folgenden mitgeteilten Zahlen trotz starker Häufung der Einzelmessungen mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet sind und nur unter Vorbehalt gegeben werden können.

Prinzipiell ergeben sich die beiden gleichen Gebiete wie bei Al, nämlich:

1. Stark überwiegender Elektronenstrom:

$$j_- = 7,42 \cdot e^{0,288 \cdot 10^{-6}} \text{ C.}$$

2. Ionen- und Elektronenstrom von gleicher Größenordnung:

$$j_+ = \frac{e^{2,20 \cdot 10^{-6}} \text{ C}}{2,512 \cdot 10^{11}},$$

$$j_- = \frac{e^{1,123 \cdot 10^{-6}} \text{ C}}{1,38 \cdot 10^4}.$$

Auf die beiden anderen bei Al angewandten Darstellungsarten wurde in Anbetracht der geringen Genauigkeit verzichtet.

C. Verzögerungserscheinungen bei älteren Gittern.

Ein Al-Blech von 167 cm² lag 160 Stunden lang an 220 Volt, so daß es sich nahezu auf seinen zu dieser Spannung gehörenden Endzustand formiert hatte. Wurde dann die Spannung plötzlich auf 300 Volt, also recht beträchtlich über die Formierungsspannung erhöht, so stieg der Strom zugleich entsprechend dem für reinen Elektronenstrom geltenden Gesetz von 690 μ A bei 220 Volt auf 5200 μ A bei 300 Volt an. Den weiteren Stromverlauf zeigt Fig. 5. Der Strom sinkt die ersten 10 sec auf ein Minimum, beginnt dann wieder zu steigen. Erst 20 sec nach dem Einschalten der erhöhten Spannung setzt ein deutlicher Ionenstrom neben dem Elektronenstrom ein. Der Gesamtstrom steigt bis auf reichlich den doppelten Wert, wo er konstant wird. Das Gitter kommt also bei Vergrößerung der Feldstärke nicht sofort ins Gleiten, sondern erst nach längerer Zeit. Bei frisch formierten Schichten fehlt diese

Verzögerungserscheinung völlig. Mit zunehmender Formierungsdauer wird sie immer größer.

Sie erschwert eine klare Erfassung der Gittergleiterscheinungen an gealterten Schichten so sehr, daß darauf vorläufig verzichtet wurde. Die

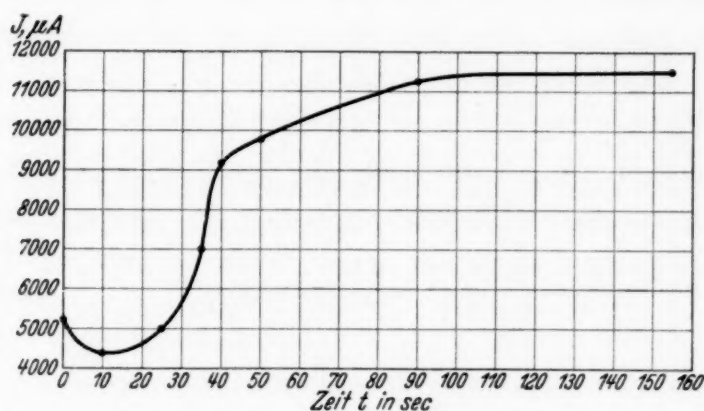


Fig. 5. Aluminium in Boraxlösung. $\vartheta = 20^\circ \text{C}$. 160 Stunden lang mit 220 Volt formiert. Verzögerungserscheinung bei der Weiterformierung. Gesamtstromstärke in Abhängigkeit von der Einschaltungsdauer bei plötzlicher Erhöhung der Spannung auf 300 Volt.

Ursache der Verzögerung ist wahrscheinlich die Ausbildung von Raumladungen. Ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch bei Ta.

D. Einige theoretische Überlegungen.

Wir haben nach dem Vorstehenden folgendes gegenüber der vorhergehenden Untersuchung vervollständigte Bild der Erscheinungen:

1. In einer tagelang eingeschalteten, also gealterten Al_2O_3 -Schicht bestimmen Raumladungen den Elektronenstrom unterhalb der Formierungsspannung. Der Elektronenstrom steigt nach einer Potenzfunktion mit der Feldstärke (vorhergehende Veröffentlichung).

2. In einer frisch formierten Schicht sind keine den Elektronenstrom bestimmenden Raumladungen. Auch der reine Elektronenstrom bei geringeren Feldstärken folgt bereits einer e -Funktion, ein Zeichen, daß entweder die Ablösung der Elektronen an der Kathode, dem Elektrolyten, oder die Elektronenvermehrung durch Stoßionisation, die ebenfalls nach einer e -Funktion mit der Feldstärke steigt, die Erscheinungen beherrscht. Der Umstand, daß die Gesetzmäßigkeit von der Form $j = e^{B\mathcal{E}}$ und nicht von der Form $j = e^{-\frac{B}{\mathcal{E}}}$ ist, würde für die zweite Möglichkeit sprechen.

3. Hinsichtlich des Gittergleitens bei sehr hohen Feldstärken wird auf die Ausführungen auf S. 94 der vorhergehenden Veröffentlichung verwiesen. Ihnen ist nichts hinzuzufügen.

Nur auf folgende sehr summarische, aber als erste Näherung doch vielleicht brauchbare Überlegung sei noch hingewiesen. Bei einer Ionenstromstärke von 1 bis 10 A/cm² ist die Ionenbewegung bereits so kräftig, daß, wenn sie in allen Richtungen in der gleichen Weise erfolgen würde, das Oxyd als flüssig anzusprechen wäre. Die zu dieser Stromstärke gehörende Feldstärke läßt sich aus einer der Formeln (2) bis (4) berechnen. Die Extrapolation ist nicht sehr weitgehend (von einem gemessenen $\mathfrak{E} = 11,2 \cdot 10^6$ Volt/cm bis auf $\mathfrak{E} = 13,4 \cdot 10^6$ Volt/cm). Aus dieser Feldstärke und der Zahl der auf einer Strecke von 1 cm liegenden Ionen läßt sich berechnen, welche treibende Spannung im Mittel, ohne Berücksichtigung der Verschiedenheit der Ionen, zum so heftigen Platzwechsel pro Ion nötig ist. Diese mittlere treibende Spannung in e-Volt läßt sich mit der Formel

$$T = \frac{u}{7730}$$

in Temperatur umrechnen. Die so errechnete Temperatur muß in erster Näherung in der Gegend der Schmelztemperatur des Oxydes liegen.

Nach diesem Verfahren errechnen sich mit einem mittleren Ionenmittelpunktabstand von $2,05 \cdot 10^{-8}$ cm folgende Temperaturen:

Tabelle 3.

	Formel (2)	Formel (3)	Formel (4)
$\mathfrak{E} \cdot 10^6$	13,40	13,34	12,21
\mathcal{I} (1 Amp.) . .	2084 ⁰ abs.	1930 ⁰ abs.	1980 ⁰ abs.
\mathcal{I} (10 ") . .	2124 ⁰ "	2014 ⁰ "	2115 ⁰ "

Der Schmelzpunkt des Al₂O₃ liegt nach Landolt-Börnstein zwischen 2283 und 2323⁰ abs. Bei Ta₂O₅ ergibt sich auf diese Weise ein viel zu hoher Schmelzpunkt. Es wurde bereits erwähnt, daß die Versuche bei Tantal durch unerklärliche Streuung der Werte recht unbefriedigend sind. Außerdem kann diese Rechnung natürlich nur eine rohe Näherung sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Überlassung einer Anzahl für die Versuche notwendiger Präzisionsinstrumente zu großem Dank verpflichtet.

Berechnung der Konstanten des HCl-Moleküls.

Von **Paul Gombás** und **Th. Neugebauer** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1934.)

Die wichtigsten Konstanten des Salzsäuremoleküls werden, ausgehend vom Ionenmodell mit Hilfe von Hartreeschen Eigenfunktionen und mit Berücksichtigung der Inhomogenität des Feldes bei der Polarisierung, berechnet. Daraus erhält man den Kernabstand mit 3,8 % zu groß, das Dipolmoment mit 19 % ebenfalls zu groß und die Wellenlänge der Oszillationsfrequenz mit 3,9 % zu klein. Die Genauigkeit der angewendeten Methode wird besprochen.

Einleitung. Die Berechnung des Kernabstandes bei zweiatomigen Molekeln ist eine theoretisch noch kaum gelöste Frage. Im Falle der H_2 -Molekel kann man den Kernabstand und andere Konstanten, ausgehend von der Wellengleichung der zwei Elektronen, berechnen, wie das besonders E. Hylleraas¹⁾ gezeigt hat. Auf kompliziertere Moleküle ist diese Methode aber wegen mathematischer Schwierigkeiten nicht anwendbar. Etwas günstiger sind die Verhältnisse bei polaren und angenähert polaren Molekeln, bei denen man von Ionen ausgehen kann, die eine abgeschlossene Elektronenschale besitzen, dadurch entstehen große Vereinfachungen. Doch wäre auch dieser Fall, in dem beide Ionen eine kugelsymmetrische Elektronenwolke besitzen, theoretisch schwer zu behandeln, weil diese zwei Wolken aufeinander van der Waalssche Kräfte ausüben, sich außerdem infolge der Ionenladung gegenseitig polarisieren. Diese Kräfte sind wegen des Überdeckens der zwei Elektronenwolken und des Eindringens des Kerns von einem Ion in die Wolke des anderen nur mit großer Ungewißheit berechenbar. Ein viel einfacherer Fall liegt bei den Halogenwasserstoffen vor. Bei diesen gibt es, wenn wir wieder von dem Ionenmodell ausgehen, keine van der Waalsschen Kräfte, und außerdem ist auch die Abschwächung der Polarisierung infolge des Eindringens des punktförmigen Protons in die Elektronenwolke des negativen Halogenions mathematisch viel leichter zu behandeln. Abgesehen von einer älteren Arbeit von M. Born und W. Heisenberg²⁾ hat J. G. Kirkwood³⁾ mit Slaterschen Eigenfunktionen und unter Berücksichtigung des vom homogenen Felde herrührenden Teiles der Polarisationsenergie im inneren Teil und des entsprechenden Gliedes im äußeren Teil der Elektronenwolke die Konstanten der Halogen-

¹⁾ E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931. — ²⁾ M. Born u. W. Heisenberg, ebenda **23**, 388, 1934. — ³⁾ J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 259, 1932; vgl. auch L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927.

wasserstoffe berechnet. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, das HCl-Molekül mit Hilfe von für das Cl⁻-Ion durch Hartree¹⁾ angegebenen numerischen Eigenfunktionen und mit Berücksichtigung der höheren Näherungen der Polarisationsenergie, die von der Inhomogenität des Feldes herühren, zu berechnen.

§ 1. Da wir bei unseren Rechnungen vom Ionenmodell ausgehen, so betrachten wir in nullter Näherung das Molekül bestehend aus einem Proton und einem Cl⁻-Ion. Nach den Untersuchungen von J. C. Slater²⁾ und L. Pauling³⁾ ist die Bindungsenergie eines Moleküls um so größer, je besser sich entsprechende Eigenfunktionen der Atome überlappen. In unserem Falle sollten sich die Eigenfunktionen des 1 s-Elektrons des H und die eines 3 p-Elektrons vom Cl möglichst gut überdecken. Da aber nur ein Elektron von der äußeren Schale des Cl fehlt, so ist anzunehmen, daß infolge quantenmechanischer Kräfte die Dichte des 1 s-Elektrons sehr stark zum Cl herübergezogen sein wird. Dieser Tatbestand rechtfertigt auch diese Annahme, daß wir bei der Berechnung der Polarisationsenergie das Cl⁻ als kugelsymmetrisch betrachten.

Die Bindungsenergie setzt sich in unserem Falle aus zwei Teilen zusammen. Erstens dringt das Proton infolge der elektrostatischen Anziehung in die Wolke vom Cl⁻ ein, wodurch dann der Kern desselben von seiner Elektronenwolke immer weniger abgeschirmt sein wird, zweitens polarisiert das Proton die Elektronenwolke des negativen Cl-Ions, wobei das Feld des Protons im fraglichen Gebiet sehr stark inhomogen ist. Unter der Wirkung dieser zwei Kräfte müssen wir den Gleichgewichtszustand berechnen. Da wir vom Ionenmodell ausgegangen sind, so wurden in der Rechnung solche Kräfte vernachlässigt, die das Wasserstoffmolekelion zusammenhalten, wie aber die gute Übereinstimmung der berechneten Daten mit den beobachteten zeigt, können sie von keiner großen Bedeutung sein. Der erste Teil der Energie ist:

$$E_c = \frac{Z - \int_0^\delta f(\varrho) d\varrho}{\delta} - \int_\delta^\infty \frac{f(\varrho) d\varrho}{\varrho}, \quad (1)$$

wo Z die Kernladung in Hartreeschen Einheiten und δ den Kernabstand bedeutet. Die Funktion $f(\varrho)$ beschreibt die Verteilung der

¹⁾ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 282, 1933. — ²⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931. — ³⁾ L. Pauling, ebenda **37**, 1185, 1931.

elektrischen Dichte um das Cl^- -Ion. Das Integral im ersten Gliede gibt also die Ladung an, die noch den Kern abschirmt, wenn das Proton in der Entfernung gleich δ vom Kern ist. Das zweite Glied ist dagegen die Energie, die von der elektrostatischen Wechselwirkung des äußeren Teiles der Elektronenwolke mit dem Proton herrührt. $f(\varrho)$ ist aus den Hartreeschen Tabellen (l.c.) zu entnehmen. Die numerischen Werte von E_c in Hartreeschen atomaren Einheiten sind in der zweiten Zeile der Tabelle 2 angegeben.

§ 2. Zur Berechnung der Polarisationsenergie benutzen wir ein ähnliches Verfahren, das wir schon bei der Berechnung der Gitterkonstanten des KCl-Kristalls angegeben haben¹⁾. Im parallelen Felde definiert die Polarisierbarkeit die folgende Formel:

$$\alpha = 2 \sum \frac{|P(ss')|^2}{h \nu(s's)}, \quad (2)$$

wo $P(ss') = \int \psi_s \sum e z \psi_{s'}^* d\tau$ ist. In den Nenner führen wir jetzt einen gewissen Mittelwert der Frequenz ein, den wir so wählen werden, daß wir aus (2) den richtigen Wert der Polarisierbarkeit erhalten. Dann können wir im Zähler nach einer bekannten matrizentheoretischen Umformung

$$\sum_{s'} |P(ss')|^2 = P^2(ss) \quad (3)$$

schreiben, wo

$$P^2(ss) = \int \psi_s \sum (e z)^2 \psi_s^* d\tau = \int \psi_s \frac{\sum (e r)^2}{3} \psi_s^* d\tau$$

ist, also

$$\alpha = \frac{2 P^2(ss)}{h \bar{\nu}}. \quad (4)$$

Mit Hilfe des von L. Pauling²⁾ für α angegebenen Wertes $3,66 \cdot 10^{-24}$ CGS erhalten wir $h \bar{\nu} = 53,72 \cdot 10^{-12}$ erg, wenn wir für $P^2(ss)$ den Wert einsetzen, den wir aus den Hartreeschen Tabellen berechnet haben. Wir können annehmen, daß wir diesen Frequenzmittelwert auch im Falle des inhomogenen Feldes mit großer Annäherung benutzen können.

Im allgemeinen Falle ist die Energie in zweiter Näherung

$$E_p = - \sum_{s'}' \frac{H_1(ss') H_1(s's)}{h \nu(s's)}, \quad (5)$$

wo $H_1(ss') = \int \psi_s V \psi_{s'}^* d\tau$ ist. V bedeutet die Störungsfunktion.

¹⁾ Th. Neugebauer u. P. Gombás, ZS. f. Phys. **89**, 480, 1934; Th. Neugebauer, ebenda **90**, 693, 1934. — ²⁾ L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927.

Gleichung (5) können wir ganz analog wie (2) umformen und erhalten

$$E_p = - \frac{H_1^2(ss) - |H_1(ss)|^2}{h\bar{\nu}}. \quad (6)$$

Für die Störungsfunktion V erhalten wir (Fig. 1):

$$V = \frac{1}{\sqrt{\varrho^2 + \delta^2 - 2\delta\varrho \cos \vartheta}} - \frac{1}{\delta}. \quad (7)$$

Das erste Glied können wir nach Kugelfunktionen entwickeln¹⁾ und erhalten, wenn $\delta > \varrho$:

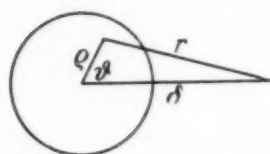


Fig. 1.

$$V_i = \frac{1}{\delta} \sum_{n=1}^{\infty} P_n \frac{\varrho^n}{\delta^n}, \quad (8)$$

dagegen wenn $\delta < \varrho$:

$$V_a = \frac{1}{\varrho} \sum_{n=0}^{\infty} P_n \frac{\delta^n}{\varrho^n} - \frac{1}{\delta}. \quad (9)$$

In diesen Formeln müssen wir Integrale der Form $\int \psi_0 \varrho^n \psi_0^* d\tau$ nach den Hartreeschen Tabellen numerisch berechnen.

Es sei aber bemerkt, daß man eigentlich statt dem, daß man einfach V als Störungsenergie einsetzt und dann nach der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung numerisch integriert, Funktionen des Typs von V auf alle Elektronen summieren müßte, also müßte man

$$V = \sum_{k=1}^n V_k = \sum_{k=1}^n \left(\frac{1}{\sqrt{\varrho_k^2 + \delta^2 - 2\delta\varrho_k \cos \vartheta_k}} - \frac{1}{\delta} \right) \quad (10)$$

setzen und dann aus den Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen eine in den Elektronenkoordinaten symmetrische Linearkombination bilden, in welcher der radiale Teil ebenfalls aus den Hartreeschen Tabellen zu entnehmen ist, und diese Eigenfunktion dann ebenfalls in (6) einsetzen. Da aber nach dieser Methode wesentlich dasselbe herauskommt wie nach dem oben erwähnten viel einfacheren Gedankengang, so wollen wir damit unsere Rechnungen nicht erschweren.

Da es sich in unserem Problem um eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung handelt, können wir gleich nach $\sin \vartheta d\vartheta$ integrieren, wodurch große Vereinfachungen entstehen.

Erstens ist

$$\int_0^\pi V_i^2 \sin \vartheta d\vartheta = \int_0^\pi \frac{1}{\delta^2} \sum_{n=1}^{\infty} P_n^2 \frac{\varrho^{2n}}{\delta^{2n}} \sin \vartheta d\vartheta \quad (11)$$

¹⁾ Z. B. E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln. 2. Aufl. S. 173.

und

$$\int_0^\pi V_a^2 \sin \vartheta \, d\vartheta = \int_0^\pi \left\{ \frac{1}{\varrho^2} \sum_{n=1}^{\infty} P_n^2 \frac{\delta^{2n}}{\varrho^{2n}} + \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\delta} \right)^2 \right\} \sin \vartheta \, d\vartheta, \quad (12)$$

weil

$$\int_0^\pi P_n P_m \sin \vartheta \, d\vartheta = 0 \quad (13)$$

ist, wenn $n \neq m$ nach der Orthogonalitätsrelation der Kugelfunktionen.

Zweitens haben wir:

$$\int_0^\pi V_i \sin \vartheta \, d\vartheta = 0 \quad (14)$$

und

$$\int_0^\pi V_a \sin \vartheta \, d\vartheta = \int_0^\pi \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\delta} \right) \sin \vartheta \, d\vartheta, \quad (15)$$

weil $\int_0^\pi P_n \sin \vartheta \, d\vartheta = 0$ ist, wenn $n \neq 0$. Im Falle daß $n = 0$ ist, haben wir $P_0 = 1$.

(11), (12), (14) und (15) müssen wir in (6) einsetzen und dann die Integrationen noch nach ϱ durchführen, das bedeutet, daß wir die in den erwähnten Formeln vorkommenden Potenzen von ϱ nach der in der Hartreeschen Tabelle angegebenen Ladungsverteilung mitteln müssen. Da wir aber schon nach ϑ integriert haben und daraus ein zweiter Faktor resultiert, da

$$\int_0^\pi P_n^2 \sin \vartheta \, d\vartheta = \frac{2}{2n+1} \quad (16)$$

ist, so müssen wir unsere numerischen Integrale vor dem Einsetzen noch mit zwei dividieren.

Die so berechneten Werte haben wir in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Index i bezieht sich auf das Gebiet, wo $\varrho < \delta$ ist, und a auf jenes, wo $\varrho > \delta$ ist. Die Zahlenindizes beziehen sich auf die Nummer der Kugelfunktionen, also ist z. B.

$$H_i^2 (ss)_{in} = \frac{2}{2n+1} \frac{1}{2\delta^{2n+2}} \int \varrho^{2n} \, d\varrho, \quad (17)$$

wo $d\varrho$ die aus den Tabellen entnommene ganze Ladung zwischen den zwei Schalen mit den Halbmessern ϱ und $\varrho + \Delta\varrho$ ist.

Das erste Glied der Reihenentwicklung, welches in der vierten Spalte der Tabelle 1 eingetragen ist, würde im Falle des parallelen Feldes allein übrigbleiben, weil $P_1 = \cos \vartheta$ und $q \cos \vartheta = z$ ist. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß in unserem Falle die höheren Glieder ganz bedeutend zur Dissoziationsenergie beitragen.

Wir bemerken noch, daß wir in dieser Arbeit alle Größen in Hartree-schen atomaren Einheiten ausgedrückt haben, also Längeneinheit gleich Bohrscher Wasserstoffradius a_H und Ladungseinheit die Ladung des Elektrons e . Die Einheit der Energie in diesem System ist e^2/a_H .

Tabelle 1.

δ	$H_1^2(ss)_{a0}$	$ H_1(ss) _{a0}^2$	$H_1^2(ss)_{i1}$	$H_1^2(ss)_{a1}$	$H_1^2(ss)_{i2}$	$H_1^2(ss)_{a2}$
2,0	0,1137	0,2933	0,2260	0,1029	0,0747	0,0449
2,2	0,0736	0,1538	0,1917	0,0752	0,0626	0,0332
2,4	0,0480	0,0832	0,1618	0,0554	0,0517	0,0247
2,6	0,0321	0,0452	0,1365	0,0409	0,0425	0,0184
2,8	0,0218	0,0254	0,1151	0,0304	0,0349	0,0138
3,0	0,0151	0,0145	0,0972	0,0229	0,0286	0,0105

δ	$H_1^2(ss)_{i3}$	$H_1^2(ss)_{a3}$	$H_1^2(ss)_{i4}$	$H_1^2(ss)_{a4}$	$H_1^2(ss)_{i5}$	$H_1^2(ss)_{a5}$
2,0	0,0371	0,0249	0,0218	0,0156	0,0142	0,0106
2,2	0,0306	0,0186	0,0178	0,0118	0,0116	0,0080
2,4	0,0248	0,0140	0,0143	0,0089	0,0092	0,0061
2,6	0,0200	0,0105	0,0114	0,0067	0,0073	0,0045
2,8	0,0161	0,0079	0,0091	0,0051	0,0058	0,0032
3,0	0,0130	0,0060	0,0072	0,0039	0,0046	0,0021

Wenn wir die in Tabelle 1 angegebenen Werte in (6) einsetzen und dann noch mit $h\bar{\nu}$, das in atomaren Einheiten ausgedrückt gleich $1,248 e^2/a_H$ ist, dividieren, so erhalten wir die in Tabelle 2 mit E_p bezeichneten Polarisationsenergien. Die ganze Energie der Molekel ist in der vierten Zeile derselben Tabelle eingetragen. Daraus ist zu ersehen, daß das (negative) Maximum der Energie zwischen den Kernabständen $2,4 a_H$ und $2,6 a_H$ liegen muß. Eine graphische Interpolation gibt dafür $\delta_0 = 2,5 a_H = 1,32 \text{ \AA}$.

Tabelle 2.

δ	2,0	2,2	2,4	2,5	2,6	2,8	3,0
E_c	+ 0,0416	- 0,0623	- 0,1298	- 0,1555	- 0,1721	- 0,1978	- 0,2127
E_p	- 0,3150	- 0,3052	- 0,2697	- 0,2493	- 0,2289	- 0,1906	- 0,1575
ΣE	- 0,2734	- 0,3675	- 0,3995	- 0,4048	- 0,4010	- 0,3884	- 0,3702

Der gemessene Kernabstand ist gleich $1,272 \text{ \AA}^1$, ist also um 3,8% von dem berechneten verschieden. Eine genauere Interpolation würde sogar einen noch etwas besseren Wert ergeben, doch wollen wir nicht darauf eingehen. Die Dissoziationsenergie ist nach Tabelle 2 gleich $-0,4048 e^2/a_H = 10,99 \text{ Volt}$. Da wir aber die Polarisationsenergie nur bis zum fünften Gliede berechnet haben und, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, die aufeinander folgenden Glieder der Reihenentwicklung angenähert im Verhältnis von $1/3, 1/2, 3/5, 2/3$ abnehmen, so wollen wir unser Resultat noch mit so einer unendlichen geometrischen Progression ergänzen, deren Quotient durchschnittlich $5/7$ ist, und erhalten so für das Minimum 11,68 Volt. Diese zusätzliche kleine Korrektur beeinträchtigt den Kernabstand ganz unwesentlich. Um diesen Wert mit Beobachtungsergebnissen vergleichen zu können

müßten wir davon noch die Nullpunktschwingungsenergie der HCl-Molekel 0,186 Volt subtrahieren. Bezüglich der Dissoziationsenergie der Salzsäuremolekel liegen noch keine zuverlässigen Messungsergebnisse vor. Nach der Schätzung von mehreren Autoren wird diese Energie ungefähr gleich 14 Volt sein. Unser Resultat ist jedenfalls zu klein. Doch ist es leicht einzusehen, daß das nach der angewendeten Rechenmethode auch so sein muß. Klassisch betrachtet verursacht die elektrische Feldstärke eine Verschiebung jedes elementaren Teiles der Ladungswolke in der Richtung des Feldes. Im homogenen Felde steht aber dieser elementare Ladungsteil auch nach der Verschiebung unter der Wirkung der gleichen Feldstärke und die so berechneten Polarisationsenergien geben alle bisher hergeleiteten Formeln. Im inhomogenen Felde kommt aber nach der Verrückung die Ladung an so einem Orte, wo die Feldstärke größer ist, von dieser größeren Feldstärke, resultiert jetzt eine zusätzliche Verschiebung usw. Dieser Tatbestand erklärt die Diskrepanz zwischen berechneter und experimentell beobachteter Dissoziationsenergie.

§ 3. Zur Berechnung des Dipolmomentes bezeichnen wir mit μ_0 das Moment, welches im Falle von punktförmigen Ionenladungen entstehen würde, und mit μ' das infolge der Polarisation auftretende Dipolmoment, so haben wir

$$\mu = \mu_0 - \mu', \quad (18)$$

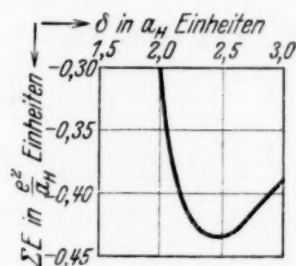


Fig. 2. Energiekurve.

¹⁾ Z. B. W. Jevons, Band Spectra of Diatomic Molecules. Cambridge 1932. S. 276.

wo μ das ganze Moment der Molekel bedeutet. Zur Berechnung von μ' müssen wir das von jedem Ladungselement des polarisierten negativen Chlorions herrührende Moment auf die Verbindungsgerade projizieren und dann auf das ganze Ion summieren.

Also ist

$$\mu' = \int \psi \varrho \cos \vartheta \psi^* d\tau, \quad (19)$$

wo ψ die vom Felde des Protons gestörte Eigenfunktion des Cl^- bedeutet. Für ψ haben wir

$$\psi = \psi_s + \sum_{s'} \frac{\int \psi_s V \psi_{s'}^* d\tau \cdot \psi_{s'}}{h \nu(s' s)}, \quad (20)$$

wo V wieder durch (7) definiert ist.

Aus (19) und (20) folgt

$$\mu' = 2 \sum_{s'} \frac{\int \psi_s V \psi_{s'}^* d\tau \cdot \int \psi_{s'} \varrho \cos \vartheta \psi_s^* d\tau}{h \nu(s' s)}, \quad (21)$$

da im ungestörten Zustande das Moment verschwindet. (21) formen wir ganz analog wie (5) um, führen also wieder die von der Summation unabhängige Schwerpunktfrequenz $\bar{\nu}$ ein und wenden dann im Zähler die Multiplikationsregel der Matrizen an. Also

$$\mu' = \frac{2 \left\{ \int \psi_s V \cdot \varrho \cos \vartheta \psi_s^* d\tau - \int \psi_s V \psi_s^* d\tau \cdot \int \psi_s \varrho \cos \vartheta \psi_s^* d\tau \right\}}{h \bar{\nu}}. \quad (22)$$

für V setzen wir wieder (8) und (9) ein, außerdem entsteht jetzt die große Vereinfachung, daß $\cos \vartheta = P_1$ ist, also im zweiten Faktor statt einer Summe nur eine Kugelfunktion steht. Nach $\sin \vartheta d\vartheta$ integriert haben wir, wenn $\delta > \varrho$:

$$\int_0^\pi V \varrho \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varrho^2}{\delta^2}, \quad (23)$$

und wenn $\delta < \varrho$:

$$\int_0^\pi V \varrho \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2}{3} \cdot \frac{\delta}{\varrho}. \quad (24)$$

Das zweite Glied in (22) verschwindet immer. (23) ist dieses Glied der Reihenentwicklung, das im Falle des parallelen Feldes allein übrigbleibt. (24) ist das entsprechende Glied, wenn $\delta < \varrho$ ist. Bei der Berechnung des Dipolmomentes fallen also alle Glieder heraus im inneren Gebiete, die von der Inhomogenität des Feldes herrühren¹⁾. Die numerischen Integrale, die

¹⁾ (23) und (24) können wir auch ohne Benutzung der Kugelfunktionen direkt durch partielle Integration erhalten.

wir zur weiteren Berechnung von (23) und (24) notwendig haben, sind schon bei der Berechnung der Polarisationsenergie angegeben, so daß wir gleich das Resultat hinschreiben können. Für $\varrho < \delta$ erhalten wir

$$\mu'_i = 1,487 e a_H \quad (25)$$

und für $\varrho > \delta$

$$\mu'_a = 0,902 e a_H. \quad (26)$$

Da $\mu_0 = 2,5 e a_H$ ist, so hätten wir

$$\mu = 0,111 e a_H = 0,28 \cdot 10^{-18} \text{ CGS}. \quad (27)$$

Dieses Resultat ist viel zu klein. Das gemessene Dipolmoment des HCl ist

$$\mu = 1,03 \cdot 10^{-18} \text{ CGS}^1). \quad (27a)$$

Es ist aber zu beachten, daß die Berechnung des Dipolmomentes hier ein sehr schwieriges Problem ist, weil sich dasselbe als die Differenz von zwei Zahlen ergibt, die einzeln mit einer ganzen Größenordnung von ihrer Differenz verschieden sind. So, daß eine kleine Abänderung der numerischen Werte schon zu einem ganz anderen Werte führt, und tatsächlich ist noch eine kleine Korrektur an dem Polarisationsmoment anzubringen, die unser Resultat wesentlich verbessert. Da nämlich das negative Ion vom Proton sehr stark polarisiert ist, muß man bei der Berechnung des Momentes auch berücksichtigen, daß das in einem Teile des Ions induzierte Moment eine depolarisierende Wirkung auf die anderen Teile ausübt. Streng genommen sollten wir das ganze Ion in solche infinitesimale Gebiete aufteilen. Da aber das nicht durchführbar ist, so wollen wir nur den äußeren und inneren Teil als zwei sich beeinflussende Gebiete betrachten. Um die Rechnung durchführen zu können, berechnen wir diese Korrektur so, als ob das Ion im parallelen Felde wäre und bezeichnen die aus (25) und (26) berechneten Polarisierbarkeiten mit α_i und α_a . Dann erhalten wir für die infolge der Wechselwirkung auftretenden neuen Momente

$$\mu''_i = \mathfrak{E} \alpha_i \frac{1 - \frac{\alpha_a}{R^3}}{1 - \frac{\alpha_i \alpha_a}{R^6}} \quad (28)$$

und eine analoge Gleichung für μ''_a . \mathfrak{E} bedeutet die Feldintensität im Mittelpunkt des Chlorions, die gleich e/δ^2 ist. Für R , das die Entfernung der zwei induzierten Dipole bedeutet, setzen wir $3,3 a_H$, was ungefähr der Ent-

¹⁾ C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926.

fernung der Schwerpunkte der elektrischen Dichten entspricht. Mit Hilfe dieser Formel erhalten wir

$$\mu = 1,23 \cdot 10^{-18} \text{ CGS}, \quad (29)$$

was von (27a) um 19% verschieden ist.

Wir bemerken noch, daß man diese Korrektion auch bei der Berechnung der Dissoziationsenergie anbringen sollte, diese ist aber gegen kleine Korrekturen viel unempfindlicher wie das Dipolmoment.

§ 4. Zur Berechnung der Eigenfrequenz müssen wir unsere Energiekurve zweimal nach δ differenzieren und dann den Quotienten in

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E''}{m}} \quad (30)$$

einsetzen, wo

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

ist.

Mit Hilfe unserer numerischen Werte erhalten wir

$$\nu = 9,0 \pm 0,9 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1},$$

woraus

$$\lambda = (3,33 \pm 0,33) \mu$$

folgt. Die Unbestimmtheit bei λ hat ihren Grund in der numerischen Differentiation. Der Mittelwert dieses Resultates ist von dem gemessenen Wert $\lambda = 3,46 \mu^1$) um 3,9% verschieden.

Der eine von uns (P. Gombás) ist dem ungarischen Kultusministerium für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Danke verpflichtet. Außerdem möchten wir der Széchenyi-Gesellschaft für die Unterstützung dieser Arbeit unseren besten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. R. Ortway danken wir bestens für die dauernde Förderung dieser Untersuchung.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, Oktober 1934.

¹⁾ W. Jevons, l. c. S. 40.

Einige Versuche in Kundtschen Röhren mit Schallwellen hoher Frequenz.

Von O. Brandt und H. Freund in Köln.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1934.)

Es werden einige besonders augenfällige Demonstrationsversuche in Kundtschen Röhren bei konstanter Schallquelle hoher Energie und Frequenz beschrieben. Als Indikatoren werden Pulver, Flüssigkeiten und Nebel benutzt. Von besonderem Interesse ist die Koagulation und Ausfällung von Schwebeteilchen (Nebel, Rauch) mit Hilfe der Schallenergie.

Die seit einigen Jahren vorhandene Möglichkeit, konstante Schallquellen sehr hoher Intensität und beliebiger Frequenz herzustellen, hat bekanntlich Veranlassung gegeben, alte akustische Arbeiten mit neuen Methoden wieder aufzunehmen. So konnte die Frage der Rippenbildung in Kundtschen Röhren mit Erfolg bearbeitet werden^{1) 2) 3)}. Vor allen Dingen sind den Arbeiten von E. N. da C. Andrade¹⁾ wesentlich neue Erkenntnisse zu verdanken.

Während in diesen Arbeiten mit verhältnismäßig niedrigen Frequenzen (von Andrade bis etwa 2,5 kHz) gearbeitet wurde, benutzten wir Schwingungen hoher Intensität im Gebiet des oberen Hörbereichs und der Hörgrenze. Bei den benutzten Frequenzen und Intensitäten ließen sich bekannte Versuche in einer besonders augenfälligen Form ausführen, die zu Demonstrationen sehr geeignet ist, und außerdem neue Erscheinungen beobachten.

Wir benutzten einen Magnetostriktionsschallgeber nach Fig. 1 bei Frequenzen von etwa 6,5, 10,6 und 25 kHz.

Die Magnetostruktionsstäbe aus Invarstahl waren mit kolbenförmigen Endstücken von 15 mm Durchmesser versehen. Die Weiten der benutzten Kundtschen Röhren schwankten zwischen 15 und 20 mm.

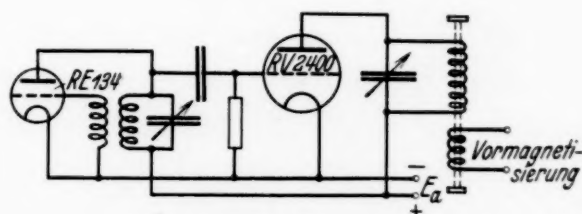


Fig. 1.

¹⁾ E. N. da C. Andrade, Phil. Trans. (A) **230**, 413, 1932; Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 445, 1932; Nature **127**, 438, 1931. — ²⁾ E. Hutchisson u. F. B. Morgan, Phys. Rev. **37**, 1155, 1931. — ³⁾ R. V. Cook, Phys. Rev. **37**, 1189, 1931.

1. *Pulver als Indikator.* Untersucht man die Staubfiguren in einem Kundtschen Rohre, so zeigen sich die bekannten Figuren. Außerdem lassen sich mühelos die Scheibchen erhalten, die neuerdings von Cook^{1) 2)}, Hutchisson und Morgan³⁾ und ausführlicher von Andrade⁴⁾ beschrieben sind⁵⁾. Wie dort entstehen dünne, das Rohr im vollen Querschnitt durchsetzende Staubhäutchen in den Schwingungsbäuchen, wenn das Rohr gut abgestimmt wird und eine hohe Schallintensität vorhanden ist. Während jedoch Andrade diese Häutchen als geradezu typisch für niedrige Frequenzen hält, scheint nach unseren Versuchen diese Erscheinung im wesentlichen eine Frage von Intensität und Rohrweite zu sein, da wir sie bei allen benutzten Frequenzen erhielten.

2. *Flüssigkeiten als Indikatoren.* Sehr augenfällige und besonders zur Demonstration geeignete Erscheinungen erhält man, wenn man den Boden des Kundtschen Rohres nicht wie üblich mit Pulver, sondern mit etwas Flüssigkeit bedeckt⁶⁾. Zur Demonstration wird dabei das Rohr zweckmäßig angeleuchtet. Wegen seiner starken Lichtbrechung wurde in den mitgeteilten Fig. 2 bis 4 in Aceton suspendiertes „Fischsilber“⁷⁾ benutzt.

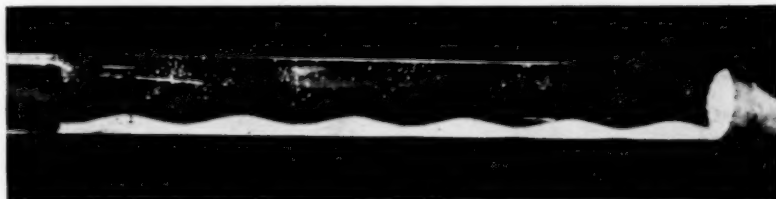


Fig. 2. Kundtsches Rohr mit Bodenflüssigkeit bei geringer Schallintensität ($\lambda = 51$ mm).

Bei niedriger Intensität bildet sich eine Wellenlinie nach Fig. 2 aus. Um die Lage der Maxima und Minima zu Schallquelle und Reflektor darzutun, wurde der Reflektor zu dieser Aufnahme nahe herangeschoben, so daß er im Bilde sichtbar wird (Schallwellenlänge $\lambda = 51$ mm). Bei steigender Schallintensität wächst die Amplitude der Wellenlinie, bis schließlich die Flüssigkeit an den Schwingungsbäuchen zusammengedrängt wird (Fig. 3).

¹⁾ R. V. Cook, Phys. Rev. **37**, 1189, 1931. — ²⁾ R. V. Cook, Nature **118**, 157, 1926; Science **64**, 404, 1926; Phys. Rev. **36**, 1099, 1930. — ³⁾ E. Hutchisson u. F. B. Morgan, Phys. Rev. **37**, 1155, 1931. — ⁴⁾ E. N. da C. Andrade, l. c.; E. N. da C. Andrade u. S. K. Lewer, Nature **124**, 724, 1929. — ⁵⁾ Die neueren Autoren scheinen übersehen zu haben, daß diese Beobachtungen bereits bei A. Kundt, Pogg. Ann. **128**, 337, 1866 (zitiert nach Fortschr. d. Phys. **22**, 120, 1866) angegeben sind. — ⁶⁾ V. Dvorak, Pogg. Ann. **153**, 102, 1874 (zitiert nach Fortschr. d. Phys. **30**, 354, 1874. — ⁷⁾ Nach einem Vorschlage von Privatdozent Dr. Hiedemann, dem wir auch für manche weitere Ratschläge zu Dank verpflichtet sind.

Wegen der starken Lichtreflexe ist besonders dieser Zustand zur Demonstration geeignet. Bei Überschreitung einer Grenzintensität wird die Flüssigkeitsoberfläche durchbrochen, und die Flüssigkeit wird entweder in dünner Haut (z. B. bei Wasser), entsprechend den „Staubscheibchen“, hochgezogen oder spritzt in dünner Schicht empor (bei Aceton, Alkohol u. a.).



Fig. 3. Die Bodenflüssigkeit bei mittlerer Schallintensität.



Fig. 4. Flüssigkeitsscheibchen bei großer Schallintensität.

Fig. 4 zeigt die an den Schwingungsbäuchen quer durch das Rohr hochspritzende Flüssigkeit. (Eine Deutung der Versuche im Zusammenhang mit den neueren von Andrade entwickelten Anschauungen soll demnächst erfolgen.)

3. *Nebel und Rauch als Indikatoren.* Auch Nebel und Rauch, die in das Kundtsche Rohr gebracht werden, zeigen bekanntlich deutliche periodische Figuren (Fig. 5). Diese Erscheinung war bei unseren Versuchen aber

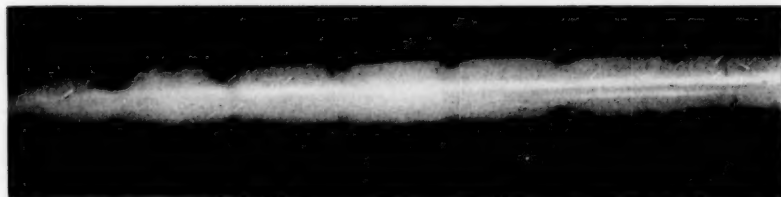


Fig. 5. Periodische Figuren im Kundtschen Rohr mit Tabakrauch als Indikator.

nur für Augenblicke nach Einschalten der Schallquelle zu beobachten, da der Rauch und Nebel unter Wirbelbildung schnell verschwand. Nach unseren Beobachtungen ist das Verschwinden des Rauches oder Nebels bedingt durch eine Koagulation und nachfolgende Ausfällung der Schwebeteilchen. Bei genügender Schallintensität verläuft der Vorgang auch bei Nebeln und Rauchen großer Dichte und Lebensdauer in weniger als 1 sec

vollständig. Die Versuche gelangen gleich gut mit Tabakrauch, Salmiak-, Phosphorpentoxyd-, Salzsäure- und Schwefeltrioxydnebeln. Die durch Koagulation vergrößerten Partikel lassen sich auch im Schwebzustand mit dem unbewaffneten Auge verfolgen. Während sie sich bei waagrecht Rohre schnell niedersetzen und die anschließend beschriebenen Figuren bilden, sieht man sie bei senkrechter Anordnung des Schallrohres langsam abwärts schweben. (Über physikalische und technische Weiterungen aus den mitgeteilten Beobachtungen wird später berichtet werden.)

Bei waagrecht angeordnetem Schallrohr ordnen sich die koagulierten und ausgefällten Schwebeteilchen nach Art der Kundtschen Staubfiguren an. In Fig. 6 ist ein Niederschlagsbild von Tabakrauch wiedergegeben.



Fig. 6. Durch Schall koagulierter und niedergeschlagener Tabakrauch.

Infolge der Klebrigkeit der niedergeschlagenen Masse sind die Staubfiguren hierbei fixiert, was für manche Zwecke wünschenswert erscheint. Bei größeren eingeblasenen Tabakrauchmengen bauen sich mitunter während des Ausfallens sogar die oben erwähnten „Scheibchen“ aus, die nach Ausschalten der Schallquelle als feine Häute noch einige Minuten bestehen bleiben.

Bei Benutzung von HCl-Nebeln wurde zur Sichtbarmachung des Niederschlags auf den Boden des Rohres eine blanke Zinkplatte eingebracht. Es gelang so, durch die ätzende Wirkung der niedergeschlagenen Salzsäure

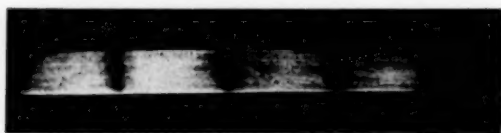


Fig. 7. Ätzmarken auf Zink durch HCl-Nebel, die durch Schall niedergeschlagen wurden.

periodische Figuren zu fixieren. In Abständen von $\lambda/2$ zeigten sich auf der vorher polierten Platte dunkle Streifen. Mitunter entstehen auch Doppelstreifen. Der Abstand der Streifen eines Paares verändert sich

dabei entsprechend den akustischen Bedingungen analog den Beobachtungen bei Staubfiguren¹⁾. Eine Rippenbildung zeichnete sich nicht ab. Fig. 7 zeigt die Aufnahme einer Zinkplatte mit Marken, die im Kundtschen Rohr durch die ausgefällten HCl-Nebel geätzt wurden.

¹⁾ A. Kundt, l. c.

Das Ergebnis einer grob quantitativen Messung der Ausfällungsgeschwindigkeit ist in Fig. 8 wiedergegeben. Die Messung der Nebel- oder Rauchdichte geschah mittels Photozelle, auf die ein Lichtbündel traf, das vorher die Kundtsche Röhre durchsetzt hatte. Der Ausschlag eines an die Zelle angeschlossenen Galvanometers ist ein relatives Maß der Nebeldichte. Das Diagramm zeigt den außerordentlichen Unterschied in der Geschwindigkeit der Ausfällung mit und ohne Schallenergie. (Abszisse: Zeit; Ordinate: Skalenteile am Galvanometer.)

Noch überzeugender sind diese Versuche bei strömenden Gasen. Das mit starkem Nebel beladene Gas tritt in der Nähe des Reflektors ein und strömt auf die Schallquelle zu, hinter der es austritt. Bei nicht zu großer Strömungsgeschwindigkeit des Gases werden die gesamten Schwebeteilchen bereits in einem Bereich von wenigen Zentimetern vor dem Reflektor völlig niedergeschlagen, während der übrige Rohrteil klar bleibt. Beispielsweise ließ sich aus Tabakrauch, der zuvor durch ein Kühlrohr (zur Kondensierung von Dämpfen) und dann durch das Kundtsche Rohr geleitet wurde, bei einer verbrannten Tabakmenge von 1,5 g und einer Durchströmungsgeschwindigkeit von $3 \text{ cm}^3/\text{sec}$ (Rohrdurchmesser 15 mm) ein Niederschlag von 200 mg im Kundtschen Rohr erzielen. Der Gegenversuch ohne Schallenergie ergab einen verschwindenden Niederschlag von etwa 5 mg.

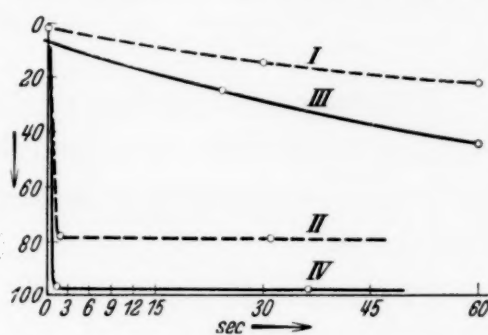


Fig. 8. --- HCl-Nebel, — Tabakrauch. Kurve 1 und 3 ohne, 2 und 4 mit Schall.

Dem Direktor des Kölner Physikalischen Instituts, Herrn Professor Dr. Rinkel, sind wir zu Dank verpflichtet für sein dauerndes Interesse und die Bereitwilligkeit, mit der er unsere Arbeiten unterstützte.

Köln, Physikalisches Institut, im Oktober 1934.

Experimentelle Untersuchungen der Schwingungen zylindrischer Einzelkristalle bei hohen elastischen Frequenzen.

Von **Hans Schoeneck** in Gießen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1934.)

Ein Piezoquarz regt durch ein Mineralöl hindurch zylindrische Einkristallstäbe zum Mitschwingen an. Es werden die von der Stabform abhängigen Geschwindigkeiten verschiedener Schwingungsarten als Funktion der Frequenz in einem Bereich von etwa 50 bis 1000 kHz gemessen.

Einleitung. Die vorliegende Arbeit ist entstanden im Anschluß an die Gießener Dissertation von Karl Röhrich¹⁾, die sich mit dem Problem der Ausbreitungsgeschwindigkeit ultraakustischer Schwingungen in zylindrischen Stäben aus Glas und aus polykristallinen Metallen (Stahl, Kupfer, Aluminium und Messing) befaßt. Die Untersuchungen wurden nun bei erweitertem Frequenzbereich ausgedehnt auf Einzelkristalle aus Zink, Cadmium und Zinn; die Ergebnisse werden mit den neueren Arbeiten, insbesondere der von Giebe und Blechschmidt²⁾, verglichen. Auf die ausführliche Angabe der einschlägigen Arbeiten kann verzichtet werden, da sich bei Röhrich ein sehr vollständiges Literaturverzeichnis findet.

Versuchsanordnung. Die Methode, nach der diese Untersuchungen angestellt wurden, ist im wesentlichen die gleiche, wie sie schon von Röhrich angewandt wurde. Ein plattenförmiger Quarzoszillator wird piezoelektrisch zu Schwingungen angeregt. Diese elastischen Schwingungen übertragen sich durch einen passenden Schalleiter (Schalteröl) hindurch auf den Stab und erzeugen in diesem stehende Wellen. Durch aufgestreuten Lykopodiumstaub, der in den Bewegungsbäuchen vom Stab heruntergeschleudert wird, werden die Knotenlinien und damit die halben Wellenlängen aufgezeichnet. Das Produkt aus Wellenlänge und Frequenz, als Funktion der Frequenz aufgetragen, gibt unmittelbar die Dispersion der Schallgeschwindigkeit.

Die zur Erregung des Schwingquarzes benötigte Wechselspannung lieferte ein Röhrensender mit induktiver Rückkoppelung, dessen Schaltung Fig. 1 zeigt.

¹⁾ Karl Röhrich, ZS. f. Phys. **73**, 813, 1932. — ²⁾ E. Giebe u. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. (5) **18**, 417, 1933.

Die Senderröhre R war eine Telefunkenröhre von 175 Watt Nutzleistung, Type RS 19 VII. Die Anodenspannung von etwa 2,5 kV (effektiv) und die Heizspannung lieferten die Transformatoren AT und HT . Die Abstimmung des Sendekreises wurde durch Veränderung der Kapazität C und der Selbstinduktion AS vorgenommen. Die größere Unterteilung des gesamten Frequenzbereiches erfolgte mit Hilfe der Selbstinduktionen. Der Piezoquarz Q liegt an einer Teslaspule TS , die, gekoppelt mit der Anodenkreisspule, die Spannung noch einmal hinauftransformiert. Dies

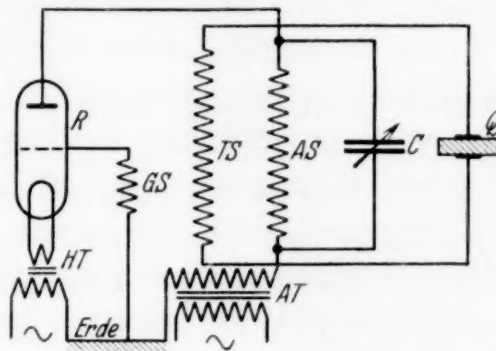


Fig. 1. Schaltskizze.

geschieht im Interesse einer kräftigen Erregung des Quarzes, da ja der elektromechanische Effekt ein Spannungseffekt ist. Die Teslaspule steht innerhalb der Sendespulen und ist anzapfbar gewickelt.

Die Piezoquarze strahlen nicht nur bei Abstimmung auf ihren Grundton und die verschiedenen Oberschwingungen genügend aus, sondern geben auch dann, wenn sie erzwungene Schwingungen ausführen, eine sehr annehmbare Schalleistung ab, die unseren Ansprüchen vollauf genüge. Nur bei ganz tiefen Frequenzen unterhalb von 50 kHz wurde die Erregung durch den elektrischen Sender allmählich so schwach, daß sich die Staubfiguren nicht mehr ausbildeten. Bei genügend starker Ankoppelung an den Sender — wahrscheinlich spielt auch die Dämpfung durch die Kristallhalterung eine Rolle — ist der Frequenzbereich, in dem die Quarze sich zu erzwungenen Schwingungen von ansprechender Intensität anregen lassen, sehr beträchtlich [siehe z. B. auch Hiedemann und Asbach¹⁾, sowie Bär und Meyer²⁾]. Es gelang uns, mit einem einzigen Quarz das gesamte Frequenzintervall, innerhalb dessen wir die Schallgeschwindigkeit bestimmten und dessen obere und untere Grenze wohlgemerkt nicht durch die Verwendungsmöglichkeit der Quarze bestimmt war, zu überdecken. Dieser Frequenzbereich reichte etwa von 50 bis 1000 kHz. Bei einem der von mir ausgemessenen Einkristallstäbe aus Zink (Zn VII) habe ich das untersuchte Frequenzgebiet in Ordnungszahlen ausgerechnet: Ich vermochte die longitudinalen Eigenfrequenzen vom 5. bis zum 225. Oberton zu beobachten. Der elektrische Frequenzmesser, ein Telefunkenkriegs-

¹⁾ E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Phys. ZS. **34**, 494, 1933. —

²⁾ R. Bär u. E. Meyer, ebenda **34**, 393, 1933.

gerät, Type K. W. 61e, wurde für diese Untersuchung im Prüffeld von Telefunken nachgeeicht. Sein Fehler bleibt überall unter 1%. Er zeigte in der üblichen Weise (mit Detektor und Mikroamperemeter) die Resonanz zwischen Sende- und Meßkreis an.

Zur Verfügung standen drei verschiedene Quarze, deren Abmessungen in der Plattenebene jeweils $30 \times 30 \text{ mm}^2$ betrug. Zwei, von 3,5 mm Dicke (Frequenz etwa 800 kHz) und von 5 mm Dicke (Frequenz etwa 550 kHz), sind wie üblich geschnitten: 90°-Quarze, bei denen eine der elektrischen Achsen (x) mit der Plattenormale zusammenfällt. Die dritte Quarzplatte (Dicke 5,07 mm, Frequenz 402 kHz) ist eine sogenannte „ y -Platte“, bei welcher die Normale mit einer Zwischenachse (y) zusammenfällt. Solche Platten, die für Oszillatoren heute mehr und mehr bevorzugt werden, zeigen keinen piezoelektrischen Effekt, führen aber trotzdem zwischen Kondensatorplatten in einem Schwingungskreis stärkere Schwingungen aus als die „ x -Platten“. Zudem sind bei gleicher Frequenz die y -Platten dünner als die x -Platten, was bei konstanter verfügbarer Spannung eine Steigerung der Feldstärke bedeutet. Der Nachteil des größeren Temperaturkoeffizienten der Frequenz dieser y -Platten gegenüber den x -Platten war unwesentlich.

Benutzt wurde die longitudinale Dickenschwingung, die Metallbelegungen waren senkrecht zur Plattenormalen der Quarze angebracht. Sie wurden durch chemisches Versilbern hergestellt und darauf zum Schutz vor Verletzungen durch die Spannungszuführungen elektrolytisch verkupfert. Die Staubmethode verlangt eine horizontale Lage der Stäbe, die Quarzplatten waren also senkrecht in kleinen Hartgummigefäßen montiert. Dünne Pertinaxscheiben hielten die Platten in ihrer Ebene, senkrecht dazu wurden sie auf der einen Seite von vier verstellbaren Schraubchen gehalten, die gleichzeitig der Belegung die Spannung zuführten. Der leichte Druck dieser Schrauben wurde auf der anderen Seite durch eine Feder aufgenommen, die als zweite Spannungszuleitung benutzt wurde. Das Hartgummigefäß ist auf der dem Stab zugekehrten Seite durch eine 2 bis 3 mm dicke Platte aus gefülltem, ölbeständigem Gummi verschlossen, die in der Mitte durchbohrt ist und so den Stab trägt. Auf der anderen Seite wird der Stab durch einen dünnen Seidenfaden gehalten. Die Schalleitung vom Quarz zum Stab besorgte, wie oben erwähnt, ein dünnflüssiges Mineralöl mit hoher elektrischer Durchschlagsfestigkeit, dessen Schallwiderstand allerdings erheblich kleiner ist als der der Stäbe. Immerhin tritt noch eine für die Erregung ausreichende Energie in die Stäbe über. Für das Verhältnis von reflektierter zu auffallender Intensität

an der Grenzfläche Öl—Stab ergibt die Rechnung etwa 92 %, so daß im Idealfall verschwindender Absorption durch das Öl 8 % der Schwingungsintensität des Quarzes in den Stab eintreten. Das ist bei dicker Ölschicht und hohen Frequenzen sicher nicht mehr der Fall. Aber eine so lose Kopplung kann die Ausbildung stehender Wellen nur begünstigen.

Herstellung der Einzelkristalle. Es wurden hauptsächlich Zinkeinkristalle, daneben noch Cadmium- und Zinnkristalle gezüchtet. Die Orientierung der Stäbe im kristallographischen Hauptachsensystem ist in diesem Fall hexagonaler (Zn, Cd) und tetragonaler Kristalle (Sn) ausreichend charakterisiert durch den Winkel φ zwischen der Stabachse und der ausgezeichneten (sechs- bzw. vierzähligen) Hauptachse. Es wurde die Tamman-Bridgmansche Methode der langsamen Erstarrung benutzt. Allerdings bevorzugen die nach Bridgmans Methode hergestellten Kristalle stets gewisse Orientierungen (z. B. erhält man bei Zink stets spröde Kristalle mit $\varphi \sim 90^\circ$). Meine vielfältigen Versuche, die Orientierung nachdrücklich zu beeinflussen und kleine Achsenwinkel zu erzwingen, waren ohne Erfolg.

Nun hat Goetz¹⁾ eine Anordnung zur Züchtung von Einzelkristallen angegeben, die im Sinne seiner Vorstellung von der Wirkung von Kräften auf die Lage der kristallographischen Achsen¹⁾ nur als eine logische Abänderung der Methode von Bridgman erscheint. Er bringt nämlich den Stab und damit den Ofen einfach in horizontale Lage. Diese Anordnung haben wir hier in modifizierter Form übernommen. Wir benutzen eine Weckeruhr, die ein dünnes Garn auf eine kleine Spule aufwickelt, die auf die Achse des Minutenzeigers aufgesetzt ist; ihr Durchmesser bestimmt die Wachstumsgeschwindigkeit. Dieser Faden zieht einen auf zwei Silberstahlstangen leicht beweglichen Wagen, der an einem Gestell den kleinen Ofen trägt, über ein Glasrohr hinweg, in dem der Kristall in seiner Gußform liegt. Man kann das Wachstum in neutralem Gase oder im Vakuum vor sich gehen lassen. Die ganze Apparatur ist auf einer optischen Bank angebracht und so bequem justierbar. Wider Erwarten war es aber auch mit dieser Goetzschen Anordnung nicht möglich, Zinkkristalle mit kleinem Achsenwinkel herzustellen. Wir führen das darauf zurück, daß das verwendete Metall (chemisch reines Zink von Merck) nicht genügend frei von Beimengungen war, da man dehnbare Stäbe (kleine Achsenwinkel) nur aus sehr reinem Zink erhalten kann²⁾.

¹⁾ Alexander Goetz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930. — ²⁾ H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 60, 1923.

Bestimmung der Orientierung. Zur Bestimmung der Lage der kristallographischen Hauptachsen in Kristallstäben dienen hauptsächlich Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes und der Wärmeausdehnung. Fehlerquellen bilden dabei unter Umständen schon ganz geringe Verunreinigungen einzelner Stäbe und Unterschiede im Reinheitsgrad der verwandten Metalle, wenn man die Leitfähigkeits- oder Ausdehnungswerte von Stäben verschiedener Orientierung für das betreffende Metall von anderen Autoren übernimmt. Da ich in der Hauptsache Zinkkristalle untersucht habe, war es mir möglich, deren Kristallflächen durch Spalten oder Reißen freizulegen. Es ist dann leicht, die Orientierungsbestimmung mit Hilfe eines Goniometers durchzuführen. Noch einfacher ist sie folgendermaßen: die Spaltfläche oder (bei Cadmium und Zinn) eine Gleitlinie wird mit einem Durchmesser eines Kreises zur Deckung gebracht, der eine Gradeinteilung trägt. Der Winkel, den die Stabachse mit diesem Durchmesser bildet, ist gleich dem Komplement des Achsenwinkels φ . Die Genauigkeit von etwa $\pm 1^\circ$ dürfte sich mit der anderer Methoden messen können; die frappante Einfachheit gibt ihr im Fall gut ausgebildeter und großer Individuen den Vorzug. Es wird also beim Cadmium vorausgesetzt, daß die Gleitebenen identisch sind mit der hexagonalen Basisfläche. Gleitungen entstehen schon bei ganz geringen Verformungen, die für unsere Untersuchungen ohne Bedeutung sind, zumal sie beim Cadmium nur durch Translation erfolgen, so daß das Kristallgitter nicht verzerrt wird¹⁾. Man ist beim Cadmium auf die Ausmessung dieser Gleitebenenspuren, die die Basis darstellen, angewiesen, da Cadmium auch bei tiefen Temperaturen keine Spaltflächen liefert. Auch beim Zinn treten Ellipsen als Gleitebenenbilder auf, dagegen keine Bruchflächen.

Es gelingt nun allerdings bei Zink, durch Reißen und Spalten auch andere Flächen freizulegen²⁾. Als Kriterium für die Basis dient dann die leichteste Spaltbarkeit, was im allgemeinen gleichbedeutend ist mit geringster Bruchfestigkeit. Diese Brucherscheinungen werden jedoch durch kritische Normal- und Schubspannungen geregelt. Nach Schmid³⁾ reißt (bei -185°C) die Basis (0001) unter einer Normalspannung, die nur den zehnten Teil derjenigen beträgt, unter der die Prismenfläche (1010 bzw. $10\bar{1}0$) reißt. Das ist verständlich, da man ja stets findet, daß die mit Gitterpunkten dichtest besetzten Ebenen sich durch geringsten Zusammenhalt (mit gleich-

¹⁾ Bruce Chalmers, Phil. Mag. (7) **14**, 612, 1932. — ²⁾ Siehe z. B. Landolt-Börnstein, 1. Ergänzungsband, S. 37. — ³⁾ E. Schmid, Proc. Int. Congress Applied Mechanics, Delft, 1925, S. 342; M. Georgieff u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **36**, 759, 1926.

artigen Ebenen) auszeichnen, sei es wie hier durch geringste Reißfestigkeit, sei es durch geringste Schubfestigkeit beim Gleitvorgang, sei es durch leichteste Spaltbarkeit. Man kann infolgedessen bei genügender Übung auch bei Zink die Basisfläche gut herausarbeiten und so die Winkelbestimmung durchführen.

Ergebnisse und Diskussion. Zunächst wurde zur Kontrolle der Versuchsanordnung und zur Nachprüfung der Ergebnisse von Röhrich die Reproduktion einer seiner Kurven versucht. Zu diesem Zweck wurde ein schon von Röhrich untersuchter Silberstahlstab von 450,5 mm Länge und 6 mm Durchmesser ausgemessen. Fig. 2 enthält die Röhrichsche Kurve und meine durch • bezeichneten Meßwerte.

Man sieht, daß die Übereinstimmung ausgezeichnet ist. Daß die von mir erhaltenen Geschwindigkeitswerte durchweg um 1 bis 2% höher liegen als die von

Röhrich, hat sicherlich seinen Grund in einer geringen Abnahme der Stabdike, die durch Polieren — der Stab war durch längeres Liegen etwas angerostet — bedingt war. Die Dicke betrug infolgedessen bei meinen Messungen nur noch 5,9 mm. Es war mir möglich, die Kurve von Röhrich, der bis zu einer Frequenz von 650 kHz gekommen war, zu noch etwas höheren Frequenzen (685 kHz) zu verfolgen. Die untere Grenze, die bei meinen Stäben bei etwas unter 50 kHz liegt, ist durch den Aufbau des elektrischen Senders wesentlich bedingt. Zur Sicherung unserer Ergebnisse wurden die Longitudinalgeschwindigkeiten im Hörbereich für alle untersuchten Stäbe (aus Biegungsschwingungen) bestimmt. Diese Werte sind in den Diagrammen als • angegeben.

Auch die obere Grenze der Messungen an dem Silberstahlstab ist eine Intensitätsfrage. Die Ursache für die Schwächung der Anregung ist in diesem Fall nicht mit Sicherheit zu erkennen. Unsere Apparatur liefert

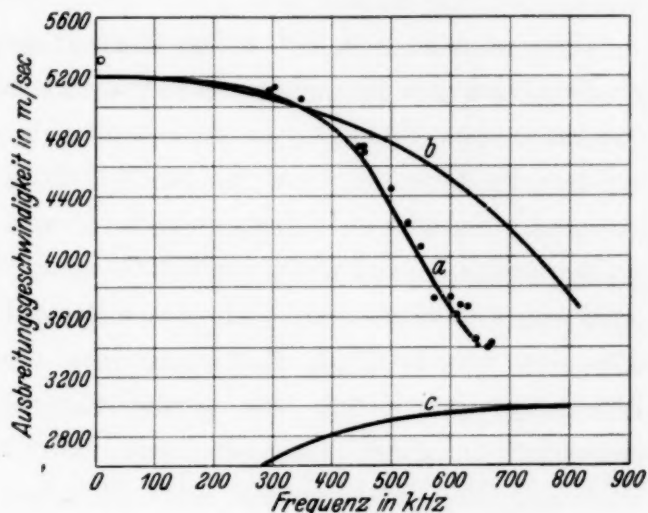


Fig. 2. Silberstahlstab:
Länge 450,5 mm. Durchmesser 6 mm.
a Longitudinalgeschwindigkeit nach Röhrich
(neue Bestimmungen durch Punkte bezeichnet).
b Longitudinalgeschwindigkeit nach Rayleigh
berechnet.
c Transversalgeschwindigkeit.

bis zu $2 \cdot 10^6$ Hertz herauf elastische Schwingungen, wie aus Schallbeugungsversuchen (Methode Debye-Sears) hervorgeht. Der Stab selbst muß also der Ausbreitung der ultraakustischen Schwingungen einen mit der Frequenz wachsenden Widerstand entgegensetzen. Die Dämpfung durch innere Reibung mag in der Hauptsache schuld sein, denn die dissipative Wirkung anderer Dämpfungsarten (wie Ausstrahlung, äußere Reibung durch Mitnehmen der an den Stab angrenzenden Luftmassen) ist daneben als praktisch verschwindend zu schätzen.

Man ersieht aus Fig. 2 den Verlauf der Longitudinalgeschwindigkeit als Funktion der Frequenz. Geht man zu schnelleren Schwingungen über, oberhalb etwa 100 kHz, so findet man bald eine sehr starke Abnahme der Schallgeschwindigkeit. So ist im Fall unseres Silberstahlstabes bei der höchsten erreichten Schwingungszahl von 685 kHz die Longitudinalgeschwindigkeit nur noch rund 3300 m sec^{-1} , während sie im Hörbereich 5200 m sec^{-1} beträgt, wie man aus unserer Kurve entnimmt. Das ist eine Abnahme von 36,5%! Rayleigh¹⁾ hat die kinetische Energie der Querbewegung, die durch die periodische Querkontraktion entsteht, berücksichtigt, nicht aber die mit den Winkeländerungen verbundene Scherung der Stabelemente und Rotation der Stabquerschnitte. Mit Hilfe der dadurch gewonnenen Rayleighschen Dickenkorrektur ist die Longitudinalgeschwindigkeit, die danach von der Wellenlänge und dem Verhältnis von Durchmesser zu Länge des Stabes abhängig ist, für den Silberstahlstab berechnet und ebenfalls in Fig. 2 eingetragen. Der Einfluß anderer Korrekturen ist neben der durch die seitliche Bewegung verursachten praktisch ohne Einfluß. Man sieht, daß man mit Hilfe dieser Korrektur die experimentelle Kurve bis etwa 350 kHz befriedigend darstellen kann. Bis etwa 100 kHz ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit konstant. Oberhalb 350 kHz ist die Rayleighsche Korrektur für den Stahlstab nicht mehr brauchbar, d. h. wenn das Verhältnis d/λ von Dicke des Stabes zu akustischer Wellenlänge über 0,4, wie es etwa 350 kHz entspricht, hinauswächst. Beim Überschreiten dieses Wertes werden die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment rasch größer und der Charakter der experimentellen Kurve wird ein ganz anderer. Während die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Frequenz nach Rayleigh durch eine Parabel dargestellt wird, liefert das Experiment zunächst oberhalb 350 kHz einen wesentlich steileren Abfall, der jedoch bei noch höheren Frequenzen wieder flacher wird.

¹⁾ Lord Rayleigh, Theorie des Schalles, Bd. 1, S. 265.

Die im unteren Teil von Fig. 2 sichtbare Kurve läßt sich bei tieferen Frequenzen durch eine aufsteigende Parabel wiedergeben; die entsprechenden Schallgeschwindigkeitswerte müssen also Biegewellen zugeordnet werden. Für deren Geschwindigkeit findet man ja, solange die Wellenlängen größer als der Stabdurchmesser sind, Proportionalität mit der Wurzel der Frequenz¹⁾. Es scheint aus Fig. 2 hervorzugehen, daß sich die Kurven der Dehnwellen- und der Biegewellengeschwindigkeit nicht schneiden, sondern daß sie stetig ineinander einmünden. Aus kopplungstheoretischen Vorstellungen heraus, über die später noch einiges zu sagen sein wird, ist zu erwarten (und auch auf optischem und anderen Wegen von verschiedenen Forschern festgestellt), daß mit der longitudinalen Dickenschwingung des Quarzes auch Schwingungen transversaler Natur gekoppelt sind, so daß in Wirklichkeit die Plattenebenen nicht planparallel hin und her schwingen, sondern kompliziertere Schwingungen ausführen. Es hat sich aber gezeigt, daß jedenfalls der Quarz nicht allein an dem Auftreten der Biegungsschwingungen schuld sein kann. Denn man kann ja den Stab unmittelbar zu Biegungsschwingungen anregen, indem man die Quarzplattenebene parallel der Stabachse macht, wozu eine besondere Anordnung hergestellt wurde. In diesem Fall bekommt man oft eine rein longitudinale Staberregung neben der hauptsächlich bei tieferen Frequenzen eintretenden Quererregung, und noch öfter eine Überlagerung longitudinaler und transversaler Wellen. Solche und ähnliche Versuche führen zu dem Schluß, daß der Quarz allein nicht für diese gemischte Erregung der Stäbe verantwortlich gemacht werden kann. Das ist auch schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil die Schallschwingungen des Quarzes durch das Schalteröl auf den Stab übertragen werden. Dieses besitzt nur kleine Viskosität und wird infolgedessen nur in geringem Maße in der Lage sein, Druckkomponenten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung dem Stabe zuzuleiten. Läßt man einmal den Stab möglichst tief in das schwingende Öl eintauchen, das andere Mal nur so weit, daß er gerade noch in der Gummidichtung gehalten wird, dann ist zweifellos im ersten Fall die Transversalerregung stärker; daß sie aber im zweiten Fall nicht vollkommen verschwindet, läßt doch schließen, daß auch das Öl allein nicht das Auftreten der transversalen Störschwingungen veranlaßt. Eine direkte Erregung dadurch, daß man Stab und Quarz miteinander verkittet, ist, wie schon Röhrich zeigte, unvorteilhaft wegen der starken Interferenzstörungen, die dann auftreten. Da also weder der Schwingquarz, noch der Schalleiter die Biegungsschwingungen des Stabes allein erzeugen können, wird man

¹⁾ L. Cremer, Berl. Ber. 1934, S. 2.

dazu geführt, die Ursache für ihr Auftreten beim Stab zu suchen. Es gibt schon eine ganze Reihe von Untersuchungen, die zeigen, wie schwer es ist, reine longitudinale Wellen in Stäben zu erzeugen. Es sei nur eine Arbeit an dieser Stelle erwähnt, eine theoretische Untersuchung von Ruedy¹⁾. Er entwickelt die Anschauung, daß Longitudinalschwingungen und Radialschwingungen miteinander gekoppelt sind. Es wird also hier schon die Vermutung ausgesprochen, daß im Stab eine innere Resonanz zwischen Axial- und Radialschwingungen eintritt, so daß die Stabform von ausschlaggebender Bedeutung für die gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit ist. Giebe und Blechschmidt²⁾ blieb es vorbehalten, diese Grundidee weiter auszubauen. Sie gingen bei der Aufstellung einer neuen Theorie der Longitudinalschwingungen von Stäben beliebiger Dicke von der Vorstellung aus, daß mit den Dehnungsschwingungen in der Längsrichtung vermöge der Querkontraktion Dehnungsschwingungen der Querschnitte gekoppelt sind. Dieses Problem behandeln Giebe und Blechschmidt mit Hilfe der Theorie gekoppelter resonierender Schwingungssysteme. Die Rechnung liefert eine Bestimmungsgleichung für die beobachteten unharmonischen Frequenzen F , die in F^2 quadratisch ist und daher für jede Ordnung zwei Frequenzen F , d. h. zwei Serien von Eigenfrequenzen liefert. Die Eigenfrequenzen der Serie I sind sämtlich kleiner, diejenigen der Serie II größer als die (erste) Radialfrequenz. In einem gewissen Frequenzbereich zwischen beiden Serien ist eine „tote Zone“ vorhanden, in der theoretisch bei gegebenem Radius Dehnungsschwingungen unter keinen Umständen auftreten können, wie man auch Stablänge oder Ordnungszahl wählen mag. Man kann diese Erscheinungen als Frequenzabhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v longitudinaler Wellen im Ultraschallgebiet deuten. Ich habe für einen Polykristall aus Zink auf diese Weise v berechnet (unter der Annahme: Querkontraktionszahl = 0,30) und in Fig. 3 mit eingezeichnet. Dieser Stab zeigt die für gegossene Stäbe charakteristische Radialsymmetrie. Die Geschwindigkeit nimmt vom Wert $\sqrt{E/\rho}$ mit wachsender Frequenz zunächst langsam, dann immer schneller ab, und zwar bis auf Null an der unteren Grenze der toten Zone und bleibt in deren Bereich Null. Kurz oberhalb dieser Zone hat v außerordentlich hohe Werte, die zunächst sehr schnell, dann immer langsamer abnehmen bis auf den konstanten Betrag $\sqrt{E/\rho (1 - \mu^2)}$ bei den höchsten Ordnungen von Serie II, der höher liegt als der Wert der Schallgeschwindig-

¹⁾ R. Ruedy, *Canad. Journ. Res.* **5**, 149, 1931. — ²⁾ E. Giebe u. E. Blechschmidt, l. c.

keit im Hörbereich. (Der zweite Ast fällt nicht mehr in die Zeichnung der Fig. 3 herein.) Innerhalb der toten Zone haben wir hiernach ein Gebiet anomaler Dispersion, in dem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einen Sprung erleidet.

Giebe und Blechschmidt haben ihre Theorie auch einer experimentellen Prüfung unterzogen. An Rohren stimmt sie sehr gut, schlechter bei Stäben, weil wesentlich mehr Eigenschwingungen auftreten als nach der

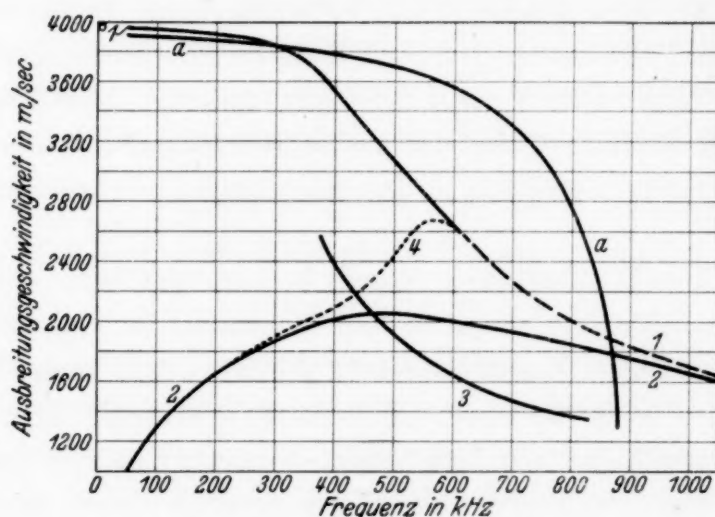


Fig. 3. Zinkpolykristall: Länge 414,5 mm. Durchmesser 3,25 mm.

a Longitudinalgeschwindigkeit nach Giebe und Blechschmidt berechnet.

1, 2, 3, 4 Geschwindigkeit verschiedener Schwingungsarten in Abhängigkeit von der Frequenz.

Theorie zu erwarten sind, sogar in der toten Zone. Auch sie mußten also die Feststellung machen, daß es bei Stäben unmöglich ist, bei höheren Frequenzen reine Longitudinalschwingungen zu erzeugen¹⁾. Im übrigen finden sie ihre Theorie auch bei Zylindern in ausgezeichnete Weise bestätigt, soweit sie die Eigenfrequenzen der Serie I bis zur Resonanz zwischen axialen und radialen Schwingungen betrifft. Jenseits der Resonanz, im Gebiet der Serie II, ließ sich ihre Formel nicht nachprüfen, weil sich dort Einflüsse geltend machten, die im Ansatz ihrer Theorie nicht enthalten sind. Ihre Frequenzformel vermochte auch die beobachtete Reihe der Eigenfrequenzen eines Kristalls, eines Quarzzylinders, dessen Achse parallel der elektrischen Achse orientiert war, sehr gut darzustellen, obwohl die Formeln isotrope Körper voraussetzen.

¹⁾ E. Giebe u. A. Scheibe (Ann. d. Phys. **9**, 93, 1931) haben an Quarzstäben ebenfalls Störschwingungen beobachtet; ihr Charakter konnte nach Angabe der Autoren nicht als transversal bezeichnet werden. R. W. Wood u. A. L. Loomis, Phil. Mag. (7) **4**, 417, 1927 sowie S. J. Sokoloff, Elektr. Nachr.-Techn. **6**, 454, 1929 vermochten überhaupt nur Biegeschwingungen, nicht aber Dehnschwingungen zu beobachten.

Zu Fig. 3 ist noch folgendes zu sagen. Zunächst sieht man den qualitativen Unterschied der nach Giebe und Blechschmidt berechneten Longitudinalkurve gegenüber einer Rayleigh-Kurve, wie sie Fig. 2 zeigte. Der Abfall bei höheren Frequenzen ist nach Giebe und Blechschmidt viel steiler. Die Übereinstimmung mit meinen Messungen ist wieder nur bei tiefen Frequenzen bis etwa 300 kHz befriedigend, darüber hinaus ist die Theorie mit dem Experiment unvereinbar. Punkte der Serie II wurden überhaupt nicht gemessen und es wurde keine Andeutung dafür gefunden, daß die Wellenlänge bei noch höheren Frequenzen nicht weiter stetig abnimmt. Der ganze Verlauf der experimentellen Kurve läßt es als unwahrscheinlich erscheinen, daß der zweite Kurvenast, wenn er wirklich bei Stäben physikalisch reell ist, in der theoretisch zu erwartenden Form auftritt.

Außer der Longitudinalkurve, deren Verlauf qualitativ der gleiche wie beim Silberstahlstab ist, treten in dem Diagramm des Zinkpolykristalls noch verschiedene andere Kurvenäste auf. Zunächst sieht man wieder den Transversalzweig (Nr. 2), der in seinem Verlauf bis etwa 470 kHz durchaus die Erwartung bestätigt. Ich habe schon erwähnt, daß sich der Verlauf der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Biegungswellen durch eine Parabel darstellt, da sie mit der Wurzel aus der Frequenz anwächst. Mit abnehmendem Werte des Verhältnisses λ/d , d. h. mit wachsender Frequenz weicht die Kurve immer mehr von der Parabelform ab und nähert sich dem (theoretisch) konstanten Wert der Transversalgeschwindigkeit, ohne ihn jedoch zu erreichen¹⁾. Bei 470 kHz ist mit 2050 m sec^{-1} die höchste Geschwindigkeit der Biegewellen gemessen, die tiefer liegt als der zu erwartende Wert, der sich mit $\mu = 0,33$ zu 2390 m sec^{-1} berechnen läßt. Daß die Kurve dann nicht weiterhin horizontal verläuft, sondern mit wachsender Frequenz abfällt, kann man sich vielleicht mit einer durch die zunehmende innere Dämpfung der Schallwellen²⁾ bewirkten Abnahme der Schallgeschwindigkeit verständlich machen. Es sieht auch durchaus so aus, wie wir schon beim Stahlstab vermutet hatten, und das zeigen auch meine übrigen Kurven, als ob bei den höchsten Frequenzen Longitudinal- und Transversalkurve stetig ineinander liefen, so daß es nach dem Experiment sinnlos erscheint, bei solch hohen elastischen Frequenzen Longitudinal- und Transversalgeschwindigkeiten in Stäben zu unterscheiden. Diese übrigbleibende Geschwindigkeit scheint mit der Geschwindigkeit von Schubwellen in räumlich allseitig ausgedehnten Körpern identisch zu sein, die aber nicht konstant bleibt, sondern mit wachsender Frequenz kleiner wird.

¹⁾ Vgl. H. Doerffler, ZS. f. Phys. **63**, 30, 1930. — ²⁾ L. Cremer, l. c.

Außer dem Transversalast und dem Longitudinalast sieht man in Fig. 3 noch zwei weitere Äste. Der eine gleicht in seinem Verlauf einigermaßen dem Longitudinalast, ist jedoch in Fig. 3, im Gegensatz zu anderen Versuchsreihen, nur unvollkommen ausgebildet. Daraus, daß das Dispersionsgesetz offenbar ganz ähnlich ist wie für die Dehnungswellen, kann man vielleicht schließen, daß es sich um Torsionsschwingungen handelt, um so mehr, wenn man für einen begrenzten Frequenzbereich (etwa zwischen 450 und 700 kHz) die zu einer bestimmten Frequenz gehörigen Geschwindigkeiten vergleicht. Dann findet man nämlich [etwa bei 450 kHz: $v(\text{tors}) = 2100 \text{ m sec}^{-1}$, $v(\text{long}) = 3320 \text{ m sec}^{-1}$], daß diese sich etwa wie 5:8 verhalten, und das muß man nach der Theorie erwarten, da sich verhalten:

$$v(\text{tors}) : v(\text{long}) = 1 : \sqrt{2(1 + \mu)}.$$

Weil für Metalle μ stets nahe gleich 0,3 ist, so folgt in der Tat:

$$v(\text{tors}) : v(\text{long}) = 5 : 8.$$

Es würde also die Torsionsgeschwindigkeit einen ähnlichen abfallenden Verlauf bei wachsender Frequenz zeigen wie die Longitudinalgeschwindigkeit. Bedenklich ist nur, was z. B. aus Fig. 4 und noch klarer aus Fig. 6 hervorgeht, daß sich die beiden Äste bei den tiefsten Frequenzen demselben Grenzwert (der Longitudinalgeschwindigkeit) nähern; das ist ohne besondere Annahmen schwer verständlich. Auch bei den höchsten Frequenzen laufen sie möglicherweise ineinander.

Eine Erklärung für den vierten Ast zu suchen, ist ebenfalls nicht leicht. Vielleicht ist er auf eine besonders starke Koppelung etwa zwischen Transversal- und Longitudinalschwingungen oder auch zwischen Torsions- und Longitudinalschwingungen zurückzuführen. Eine kritische Koppelung zwischen den beiden letztgenannten Schwingungsarten könnte auch den unerwartet steilen Anstieg des Astes 3 bei tieferen Frequenzen verursachen. Ich kann nicht mit Sicherheit behaupten, daß der vierte Ast eine physikalische Bedeutung hat. Man muß bedenken, daß sich von einer gewissen Frequenz an (etwa 400 kHz in Fig. 3) meist alle diese Schwingungen überlagern. In den oft nur kurzen Gebieten, wo sich die Knotenlinien einigermaßen gut ausbildeten, galt es, zwei, manchmal drei verschiedene Halbwellenlängen voneinander zu trennen und herauszulesen, worunter die Meßgenauigkeit natürlich stark leidet. Manchmal liegen auch die Knotenlinien schräg gegen den Stab, wobei Messungen meist unmöglich sind. Trotz allem schien es mir wünschenswert zu sein, wenigstens einmal den Versuch zu machen, diese komplizierten Erscheinungen zu klären, die bei höheren Frequenzen in schwingenden Stäben auftreten. Diese Überlagerung

tritt etwa bei der Frequenz ein, wo sich die Kurven der Torsions- und der Biegungsschwingungen schneiden, was meist identisch ist mit dem Maximum der Biegungsschwingungskurve; nachher liegt, wie man sieht, die

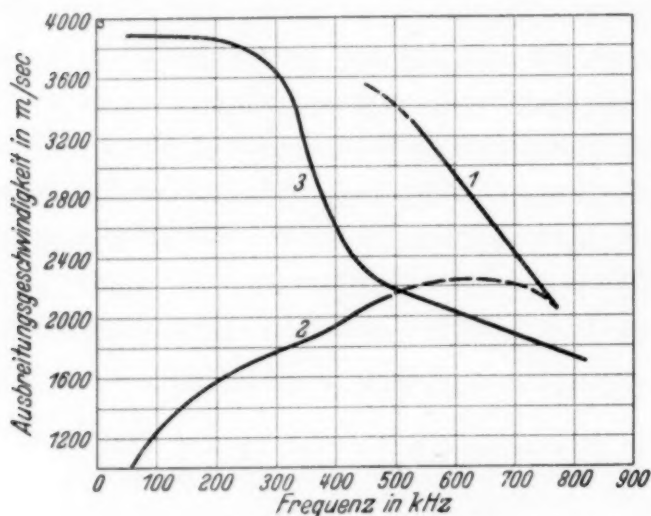


Fig. 4. Zinkeinkristall:
Länge 324 mm. Durchmesser 3,1 mm.

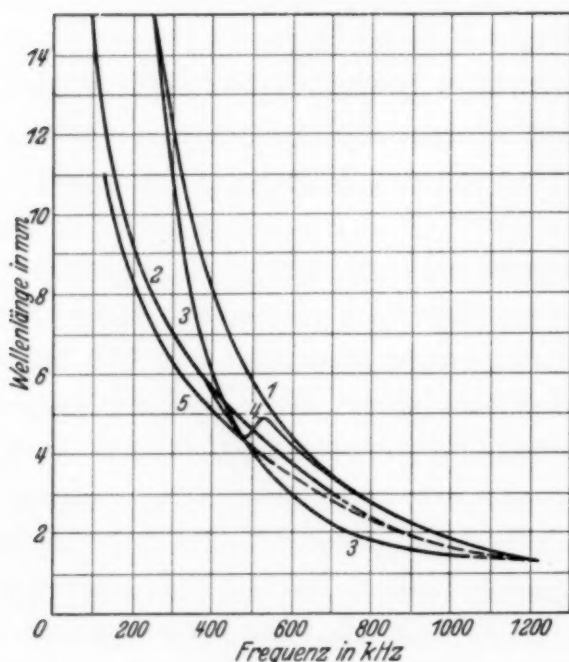


Fig. 5. Zinkeinkristall:
Länge 248 mm. Durchmesser 3,6 mm.
1, 2, 3, 4, 5 Wellenlängen verschiedener
Schwingungsarten in Abhängigkeit von
der Frequenz.

Transversalgeschwindigkeit über der Torsionsgeschwindigkeit. Bei tieferen Frequenzen ist dagegen fast immer nur entweder die Biegungsschwingung oder die Torsionsschwingung oder die Longitudinalschwingung ausgebildet. Welche Schwingungsart sich gerade durchsetzt, hängt natürlich von dem Verhältnis der jeweiligen Wellenlänge zur Stablänge ab. In dem Frequenzgebiet des vierten Astes überlagern sich also fast stets verschiedene Wellenbilder, wobei diese Wellenzüge von fast gleicher Wellenlänge sind. Infolgedessen könnte es wohl möglich sein, daß man oft unfreiwillig eine Mittelung der akustischen Wellenlänge vollzieht, die dann einen solchen vierten Ast vortäuschen könnte. Man muß also sagen, daß dieser vierte Ast nur mit Vorbehalt als reell bezeichnet werden kann, und daß die Ungenauigkeit oberhalb der Berührungsstelle von Torsions- und Transversalkurve erheblich größer ist als unterhalb, wo sie 1% wohl kaum überschreitet, abgesehen von dem Gebiet der tiefsten Längsschwingungen (2 bis 3%).

zeichnet werden kann, und daß die Ungenauigkeit oberhalb der Berührungsstelle von Torsions- und Transversalkurve erheblich größer ist als unterhalb, wo sie 1% wohl kaum überschreitet, abgesehen von dem Gebiet der tiefsten Längsschwingungen (2 bis 3%).

Auch bei *Einzelkristallen* treten alle diese Äste auf. Ein Beispiel dafür zeigt Fig. 4 für den Zinkkristall Nr. VI. Gewisse geringfügige Verlagerungen der einzelnen Kurvenäste gegeneinander liegen bei diesen Frequenzen im Bereich der Möglichkeit. Immerhin dürfte der qualitative Verlauf mit all seinen Überschneidungen und Berührungen gesichert sein, von dem Fig. 5 ebenfalls einen guten Überblick gibt, wo (für Zn II) die Wellenlängen als Funktion der Frequenz aufgetragen sind. Die obere Grenze der Messungen ist bei meinen Zinkkristallen durch das Versagen der Staubmethode gegeben, weil schließlich die akustische Halbwellenlänge so klein wird, daß sie sich in dem Staub nicht mehr ausbildet. Bei Zn II (Fig. 6) beträgt die Abnahme der Longitudinalgeschwindigkeit bei 1000 kHz (1600 m sec^{-1}) gegenüber der bei 50 kHz (3900 m sec^{-1}) rund 60%, und dem entspricht eine Abnahme der Wellenlänge von etwa 80 auf etwa 1,6 mm.

Das Auftreten all dieser verschiedenen Schwingungstypen ist bei Kristallstäben gar nicht unwahrscheinlich. Einmal sind ja, wie wir sahen, die Longitudinalschwingungen schon beim isotropen Stab mit Dehnungsschwingungen des Querschnitts gekoppelt, d. h. mit Transversalschwingungen des Stabes. Andererseits sind nach der Voigtschen Theorie mit Biegungen anisotroper Stäbe stets auch Drillungen verknüpft, wenn die Orientierungen der Stäbe nicht gewisse ausgezeichnete sind. In der Tat treten bei den Einzelkristallen aus Zink im Gegensatz zu den Polykristallen, von denen ich zwei ausgemessen habe, die von mir als Torsionsschwingungen gedeuteten Kurvenäste auffallend gut ausgebildet auf. Allerdings findet man auch einmal in einem Röhrichschen Diagramm¹⁾ einige Punkte, die eine Andeutung eines dritten Astes sein könnten. Röhrich versuchte diese Punkte jedoch, die er also an einem Polykristall erhielt, als resonierende Dickenschwingung zu erklären, da er fand, daß die halbe Wellenlänge in diesem Bereich etwa gleich dem Stabdurchmesser war.

Im übrigen ist das Aussehen aller (hier nur zum Teil wiedergegebenen) Diagramme für die Einkristalle aus Zink qualitativ genau das gleiche. Aus demselben Grunde ist auch die Wiedergabe der Resultate an Cadmium und Zinn unterblieben. Nur eine Komplikation kann noch auftreten, wie man sie z. B. an Fig. 6 sieht. Parallel zum Transversalast läuft in einem gewissen Frequenzgebiet ein weiterer (fünfter) Ast, dessen Entstehung sich folgendermaßen erklärt. Der Durchmesser dieses Stabes, der im Mittel zu 3,6 mm gemessen ist, ist nicht genau kreisförmig, sondern

¹⁾ K. Röhrich, l. c., Fig. 4, S. 823.

schwach elliptisch; er schwankt in verschiedenen Richtungen zwischen zwei Extremwerten, die um etwa 0,35 mm differieren. Nun sind aber die Transversalgeschwindigkeiten von der Stabdicke in der Hauptschwingungsebene abhängig, so daß je nach der Einspannung des Stabes die Wellenlänge, die sich auf dem Stab markiert, etwas verschieden ausfällt. Die verschiedenen

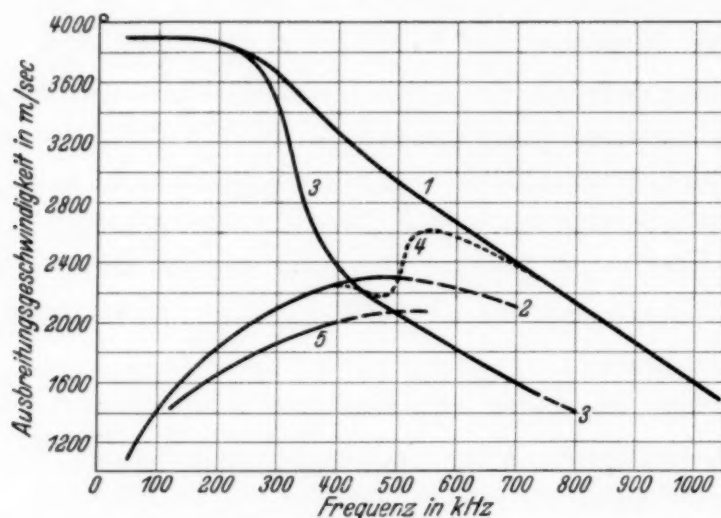


Fig. 6. Zinkeinkristall: Länge 248 mm. Durchmesser 3,6 mm.

Trägheitsradien des Querschnitts und nicht irgendein Struktureffekt rufen also diese Aufspaltung des Biegungsschwingungsastes hervor¹⁾.

Zur Überprüfung des einwandfreien Arbeitens der ganzen Anordnung wurden an einem Zinnkristall einige Versuche angestellt: Die Messungen an diesem (genau kreisförmigen) Stab fielen immer gleich aus, wenn man ihn um seine Achse drehte. Die Stärke der Anregung des Quarzes verändert die gemessene Schallgeschwindigkeit nicht, entsprechend dem im Hörbereich schon lange bekannten Gesetz, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Schallwellen *et. par.* bei in weiten Grenzen verschiedener Schallintensität dieselbe ist. Die Schallgeschwindigkeit ist von der Dicke der Ölschicht zwischen Quarz und Stab unabhängig, nur ist bei dicker werdender Ölschicht eine stärkere Erregung des Quarzes nötig. Auch die Neigung der Stabendfläche gegen den Schallstrahl ist ohne Einfluß.

Eine Zerstörung der Einkristallstruktur unter dem Einfluß der Ultraschallwellen ist unwahrscheinlich, denn es handelt sich ja nicht um eine längere einseitige Deformation, sondern um wechselnde Deformationen kleiner Amplitude und hoher Frequenz.

Die Voigtsche Theorie liefert für hexagonale Kristalle Elastizitätsmoduln, die richtungsabhängig sind und sich zwischen zwei Extremwerten,

¹⁾ Siehe dazu auch E. Goens, *Ann. d. Phys.* **15**, 455, 1932.

E_{\parallel} und E_{\perp} zur Hauptachse, bewegen. Grüneisen und Goens¹⁾ haben die Voigtschen Formeln an Zink- und Cadmiumkristallen verschiedener Orientierung nachgeprüft. Sie haben mit Hilfe der freien Transversalschwingungen die Elastizitätsmoduln gemessen und mit der Formel $\sqrt{E/\rho}$ die Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Richtung im Kristall berechnet. Unsere Cadmiumkristalle fügen sich der Grüneisen-Goensschen Kurve gut ein, dagegen liegen die Schallgeschwindigkeiten unserer Zinkkristalle gegenüber Grüneisen und Goens systematisch tiefer. Das führen wir auf die schon erwähnten Beimengungen unseres Zinks zurück, da Verunreinigungen die Elastizitätsmoduln verkleinern²⁾. (Zwillingsbildung und nennenswerte Verletzungen der Kristalle dürften ausgeschlossen sein.)

Zusammenfassung der Ergebnisse. Die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten von der Frequenz ist für Zink, Cadmium und Zinn qualitativ die gleiche. Die auf den Hörbereich extrapolierten Werte der Longitudinalgeschwindigkeit stimmen mit den dort bekannten überein.

Bei größerer Dicke der Stäbe setzt der Abfall der Longitudinal- und Torsionskurven schon bei tieferen Frequenzen ein, während die Transversalkurven zu höheren Werten ansteigen. Die Transversalgeschwindigkeit, gegen das Produkt aus Frequenz und Stabdicke aufgetragen, ergibt für alle etwa gleichlangen Zinkstäbe angenähert dieselbe Kurve.

Der Charakter der Dispersionskurven des Zinks wird durch die Kristallstruktur nicht wesentlich geändert, wenn man davon absieht, daß die Torsionsäste bei Einzelkristallen offenbar besser ausgebildet sind.

Bei tiefen Frequenzen (bei meinen Stäben etwa bis 350 kHz) führen Stäbe, trotzdem die Erregung sicherlich vorwiegend longitudinal ist, entweder Longitudinal- oder Torsions- oder Biegungsschwingungen aus, wobei das Auftreten der einzelnen Schwingungsarten von der Frequenz abhängt. Treten, was selten der Fall ist, zwei Schwingungstypen gleichzeitig auf, etwa eine Dehnungs- und eine Scherungsschwingung, so genügt meist eine geringe Verstimmung des elektrischen Kreises, um eine von beiden zum Verschwinden zu bringen.

Bei höheren Frequenzen aber (und zwar etwa von der Frequenz an, wo die Biegungsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht hat) setzt eine derart starke Koppelung aller Schwingungsarten untereinander ein, daß es prak-

¹⁾ E. Grüneisen u. E. Goens, ZS. f. Phys. **26**, 235, 1924. — ²⁾ E. Grüneisen, ZS. f. Instrkde. **27**, 38, 1907.

tisch nicht mehr möglich ist, eine einzige Wellenart rein auf dem Stab abzubilden. Diese Überlagerungen treten schon bei Frequenzen auf, die wesentlich tiefer liegen als die (erste) Resonanzfrequenz zwischen axialen und radialen Schwingungen. Meine Messungen zeigen, daß für diese Kopplungserscheinungen der Einfluß der Struktur hinter dem der Form zurückstehen muß.

Eine Theorie, die den allgemeinen Schwingungszustand von Stäben in Abhängigkeit von der Frequenz vollständig wiederzugeben imstande wäre, steht noch aus. Aber auch die für einzelne Schwingungsarten aufgestellten Theorien zeigen bis heute nur eine mehr oder minder befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. In der Arbeit wird diskutiert, inwieweit meine Messungen mit einzelnen Theorien übereinstimmen.

Weil die beobachtete Dispersion der Schallgeschwindigkeit ihre Ursache im wesentlichen nur in der äußeren Formgebung des untersuchten Materials hat, würde sie im unendlich ausgedehnten Medium nicht auftreten. Dafür tritt sie aber in jedem Material bei einer bestimmten Wahl der geometrischen Begrenzung zwangsläufig ein. Sie ist keine universelle Eigenschaft, sondern durch die Versuchsbedingungen (eben die Stabform) hervorgerufen. Zur Messung von Schallgeschwindigkeiten sind also Stäbe nur bei tiefen Frequenzen zu verwenden.

Herrn Prof. Dr. P. Cermak spreche ich für seine ständige lebenswürdige Unterstützung und Beratung meinen verbindlichsten Dank aus.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität, 20. Oktober 1934.

Über ein klassisches Analogon des Elektronenspins.

Von W. Wessel in Jena.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1934.)

Die Bewegungsgleichungen der klassischen Elektronentheorie mit Einschluß der Strahlungsreaktion werden auf eine Form gebracht, in der sie sich mit denen der Diracschen Theorie des Elektrons vergleichen lassen. Man findet dabei auch für die Variablen des Spins ein klassisches Analogon.

§ 1. *Einleitung und Inhaltsübersicht.* Bei seiner Entdeckung durch Goudsmit und Uhlenbeck erschien der Elektronenspin als eine ganz neue, der klassischen Elektronentheorie fremde Erscheinung. Man konnte sich ihn wohl durch eine rotierende Ladung veranschaulichen, doch gab es in der klassischen Theorie nichts, was dazu Anlaß gegeben hätte, dem Elektron eine solche Rotation beizulegen. Daran änderte sich auch nichts durch die Arbeiten von Pauli und Dirac, die den Spin als neue dynamische Variable einzuführen lehrten. Man findet es zwar zuweilen so hingestellt, als wenn der Spin durch die Diracsche Theorie zu einer Art Scheingröße und bloßen Folge der relativistischen Kinematik geworden wäre, doch trifft das nicht den Sinn der Sache; denn der Spin ist auch bei Dirac durch vollkommen selbständige Variable mit eigenen Bewegungsgleichungen beschrieben, die nur bei bestimmten Darstellungen (zu denen auch die Spinorentheorie gehört) nicht in Erscheinung treten.

Ich möchte nun zeigen, daß es zu den Diracschen Variablen in der klassischen Theorie ein Analogon gibt und daß es wahrscheinlich möglich ist, den Spin als neuen Freiheitsgrad aus der klassischen Theorie abzuleiten. Die physikalische Größe, aus der er hervorgeht, ist die sogenannte Reaktionskraft der Strahlung; daß ihr Einfluß der Größenordnung nach meist wesentlich kleiner ist, als der der Spinkräfte, hat lediglich quantentheoretische Ursachen. — Mit einem „spin“ im englischen Wortsinne hat die Erscheinung ebensowenig zu tun wie in der Diracschen Theorie.

Der Zusammenhang kann unabhängig von den Betrachtungen, die den Anlaß zu dieser Vermutung gegeben haben¹⁾, sehr einfach folgendermaßen ausgesprochen werden. Die Beeinflussung, die ein Elektron durch die bei seiner Bewegung ausgesandte Strahlung erfährt, läßt sich bekanntlich durch eine Kraft beschreiben, die zwischen zwei Zeitpunkten gerade so viel Energie verzehrt, wie das Elektron währenddessen bei seiner Bewegung durch Strahlung verlieren würde. Diese Kraft hängt von den Ableitungen

¹⁾ W. Wessel, ZS. f. Phys. **82**, 415, 1933. Vgl. den „Nachtrag“.

der Koordinaten bis zur dritten ab; die Bewegungsgleichung eines Elektrons unter ihrem Einfluß ist also eine Differentialgleichung dritter Ordnung, und wenn man sie in ein System von Gleichungen erster Ordnung zerlegt, erhält man *drei* Reihen von unabhängigen Veränderlichen. Ihnen stehen in der Diracschen Theorie ebenfalls drei Veränderliche: die Koordinaten, die Geschwindigkeiten bzw. Impulse und die Spinvariablen gegenüber. Man kann nun die Veränderlichen in der klassischen Theorie so wählen, daß die Koordinaten den Koordinaten, die Geschwindigkeiten den Geschwindigkeiten und die Variablen der dritten Art (im wesentlichen) dem ungeraden Anteil des Operators der elektromagnetischen Polarisierung des Diracschen Elektrons in ihren Bewegungsgleichungen entsprechen. Die Tatsache, daß das klassische System nicht konservativ und nicht kanonisch ist, während sich das Diracsche durch quantenmechanische Differentiation aus einer Hamilton-Funktion herleiten läßt, spricht sich dabei lediglich darin aus, daß eine in der klassischen Theorie reelle Konstante in der Diracschen Theorie rein imaginär wird. Ihr Wert ist ferner in den beiden Fällen um einen Zahlfaktor verschieden (die Feinstrukturkonstante), der durch den Übergang von e zu h hereinkommt und den schon erwähnten Unterschied in der Größenordnung zur Folge hat.

Da die Diracsche Gleichung gewisse mit der Strahlungsreaktion zusammenhängende Erscheinungen sicher nicht wiedergibt, kann die Korrespondenz auch rein formal unmöglich *vollständig* sein. In der Tat besteht in den Gleichungen für die *Geschwindigkeit* ein Unterschied in dem Sinne, daß hier die klassischen Gleichungen *mehr* Glieder enthalten, als die Diracsche Theorie ergibt. Der Spin ist also nur einem *Teil* der Strahlungskraft äquivalent. — Um keine Verwechslung mit der „Korrespondenz“ ($h = 0$) aufkommen zu lassen, wollen wir immer von „Analogie“ sprechen.

So einfach der formale Zusammenhang ist, so schwierig ist allerdings seine genaue, physikalische Interpretation. Wir begnügen uns vorläufig damit, die Analogie möglichst herauszuarbeiten. Das Erscheinen der Feinstrukturkonstanten in diesem Zusammenhange scheint neuerdings einer Erklärung nahe zu sein¹⁾. Durch das Auftreten der imaginären Einheit wird eine (Schrödingers „Zitterbewegung“ nahestehende) periodische Bewegung der Quantenmechanik auf einen *aperiodischen* Vorgang der klassischen Theorie abgebildet. Dieser ist in erster Näherung *nicht* die

¹⁾ W. H. Furry u. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **45**, 245, 1934; P. A. M. Dirac, Solvaykongreß 1933 (mir nicht zugänglich).

Abklingung infolge der Strahlungsdämpfung, sondern ein ganz anderer Bewegungstyp, der sich etwa als klassisches Analogon der Übergänge nach negativer Energie auffassen läßt. Die wirkliche Aufklärung des Zusammenhanges sollte einiges Licht und, wie wir besonders hoffen, eine erhebliche Vereinfachung in die noch recht dunkle und umständliche Quantenelektrodynamik bringen.

§ 2. *Die klassischen Bewegungsgleichungen.* Wir benutzen die Metrik mit imaginärer vierter Koordinate, schreiben also das Quadrat des Linienelements

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2. \quad (1)$$

Kovariante und kontravariante Vektoren brauchen nicht unterschieden zu werden; wir schreiben auch einfach $u_i u^i = u_i^2$. Statt mit der Bogenlänge s der Weltlinie werden wir lieber mit der Eigenzeit τ operieren, die durch

$$s = i c \tau \quad (2)$$

damit zusammenhängt. Die Vierergeschwindigkeit ist

$$\frac{dx_i}{d\tau} = u_i; \quad (3)$$

es gilt dafür nach (1)

$$u_i^2 = -c^2. \quad (4)$$

Die Reaktionskraft der Strahlung ist nach Abraham¹⁾ und v. Laue²⁾ gegeben durch den Vierervektor

$$K_i^s = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \left(\frac{d^2 u_i}{d\tau^2} - \frac{u_i}{c^2} \left(\frac{d u_k}{d\tau} \right)^2 \right). \quad (5)$$

Die Bewegungsgleichung eines Elektrons unter ihrem Einfluß und unter der Einwirkung von Feldstärken F_{ik} ist

$$m \frac{d u_i}{d\tau} = - \frac{e}{c} F_{ik} u_k + K_i^s \quad (6)$$

(m = Ruhmasse, e = Ladung). Die Kraft (5) beschreibt den Energieverlust bei Beschleunigung richtig unter der Voraussetzung, daß am Anfang und Ende des betrachteten Zeitintervalls die Beschleunigung Null ist und daß sie in der Zwischenzeit einen gewissen sehr großen, durch die räumliche Ausdehnung des Elektrons bestimmten Betrag nicht überschreitet; im wesentlichen folgt sie aber ganz unabhängig von bestimmten Modellvorstellungen direkt aus den Maxwell'schen Gleichungen.

¹⁾ M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, § 15. Leipzig 1914. —

²⁾ M. v. Laue, Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 838, 1908; Ann. d. Phys. (4) **28**, 436, 1909.

Gleichung (6) ist wegen (5) und (3) eine Differentialgleichung dritter Ordnung für die Koordinaten. Die dritte Ableitung ist freilich mit einem sehr kleinen Koeffizienten multipliziert und im allgemeinen nur eine „Störung“, die man zunächst weglassen und nachher durch bekannte Größen ausdrücken kann. Wir wollen aber einmal den dritten Differentialquotienten wesentlich berücksichtigen und die Gleichung danach auflösen. Setzt man die Viererbeschleunigung gleich b_i :

$$\frac{d u_i}{d \tau} = b_i \quad (7)$$

und zur Abkürzung

$$\frac{e^2}{m c^2} = a \quad (8)$$

(„Elektronenradius“), so schreibt sich (6)

$$\frac{d b_i}{d \tau} = \frac{3 c}{2 a} \left(b_i + \frac{e}{m c} F_{ik} u_k \right) + \frac{u_i}{c^2} b_k^2. \quad (9)$$

Die Gleichungen (3), (7) und (9) zusammen mit der Bedingung (4) und der daraus folgenden, häufig zu benutzenden Gleichung

$$u_i b_i = 0 \quad (10)$$

bilden ein der Gleichung (6) äquivalentes System von Bewegungsgleichungen erster Ordnung für die Unbekannten x_i , u_i und b_i , von dem wir ausgehen wollen.

§ 3. *Umformung der klassischen Bewegungsgleichungen.* Die Einfachheit, mit der der Strahlungseinfluß in diese Gleichungen eingeht, verglichen mit der außerordentlichen Verwicklung, die er in der Quantenelektrodynamik macht, haben wohl schon jeden mit diesen Dingen Befaßten zu Überlegungen veranlaßt, ob nicht irgendeine direkte Übersetzung dieser Gleichungen in die Quantentheorie möglich wäre. Die schon hervor gehobene Unabhängigkeit von einem bestimmten Elektronenmodell scheint das geradezu zu fordern. Man glaubt gewöhnlich, daß es wegen der nichtkonservativen Natur der Strahlungskräfte ganz ausgeschlossen sei, da ja der Energiesatz durchweg der Quantenmechanik zugrunde liegt. Dieses Hindernis besteht aber bei der vierdimensionalen Formulierung durchaus nicht unmittelbar. Die Strahlungskraft (5) steht nämlich, wie nach (10) notwendig jede Beschleunigung, auf der Vierergeschwindigkeit senkrecht¹⁾. Die Gleichung (4) ist ja immer ein zeitfreies Integral der Bewegungsgleichungen — sie entspricht einfach der konstanten *Ruhenergie* —

¹⁾ Man kann diese Eigenschaft direkt zu ihrer Herleitung benutzen, vgl. W. Pauli jr., Enzykl. d. math. Wiss. V, 19, § 32 ζ.

und die Frage ist nur *die*, ob sich die Variablen so wählen lassen, daß es die Hamiltonsche Funktion wird.

Bei Weglassung der Strahlungskraft ist das in der Tat so, und Beck¹⁾ hat bereits in der Arbeit, die den Anlaß zu diesen Betrachtungen gab, den Versuch gemacht, die Gleichung bei Berücksichtigung der Strahlung in einem ganz ähnlichen Sinne auszuwerten. Nun steht der Einführung kanonischer Variablen in die Gleichungen (3), (7) und (9) ein sehr elementares Hindernis im Wege: kanonische Variable müssen stets konjugiert, also *paarig* vorhanden sein (die höchsten Ableitungen in den Eulerschen Gleichungen eines Variationsproblems sind dementsprechend immer von gerader Ordnung); die Variablen x_i , u_i und b_i sind aber ausgesprochen *unpaarig*. Man muß also jedenfalls, unter Heranziehung weiterer Nebenbedingungen, die *Variablenzahl vergrößern*.

Wir haben hier einen *antisymmetrischen Tensor* zu bilden versucht, ursprünglich unter dem Gesichtspunkte, die Komponenten des zugehörigen „selbstdualen“ Tensors²⁾ zusammen mit denen seines komplex konjugierten zu kanonisch konjugierten Variablen zu machen, und zwar bot sich als eine der einfachsten Möglichkeiten der Tensor

$$s_{ik} = \frac{m}{ec} (b_i u_k - b_k u_i). \quad (11)$$

Der Faktor m/ec ist zur Vereinfachung der folgenden Gleichungen hinzugefügt und gibt s_{ik} die Dimension einer *Feldstärke*. Die Bewegungsgleichung von s_{ik} wird überraschend einfach. Man findet mit Berücksichtigung von (7) und (9)

$$\frac{ds_{ik}}{d\tau} = \frac{3c}{2a} (s_{ik} - G_{ik}), \quad (12)$$

wobei zur Abkürzung

$$G_{ik} = \frac{1}{c^2} u_l (u_i F_{kl} - u_k F_{il}) \quad (13)$$

gesetzt wurde. Bei Abwesenheit äußerer Kräfte gilt also einfach

$$\frac{ds_{ik}}{d\tau} = \frac{3c}{2a} s_{ik}. \quad (12')$$

Wir kommen auf diesen Fall ausführlich zurück. Man beachte, daß wegen der Antisymmetrie von F_{ik} und wegen (4)

$$G_{ik} u_k = F_{ik} u_k \quad (14)$$

gilt. Ferner wird nach (7), (4), (10) und (11)

$$\frac{du_i}{d\tau} = - \frac{e}{mc} s_{ik} u_k. \quad (15)$$

¹⁾ G. Beck, ZS. f. Phys. **75**, 476, 1932. — ²⁾ Diese Gebilde spielen in der Spinoranalyse eine Rolle, vgl. O. Laporte u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **37**, 1380, 1931.

Die Gleichungen (3), (12) und (15) bilden das neue Tripel der Bewegungsgleichungen für x_i , u_i und s_{ik} . Da s_{ik} sechs Komponenten hat — die Beziehung

$$s_{ki} = -s_{ik} \quad (16)$$

können wir einfach zur *Definition* der neuen Variablen rechnen —, haben wir zwei Veränderliche mehr als früher und infolgedessen weitere Nebenbedingungen. Man findet, indem man $b_i = -\frac{e}{mc} s_{ik} u_k$ nach (12) und (15) differenziert und das Ergebnis mit (9) vergleicht, unter Beachtung von (14)

$$s_{ik} s_{kl} u_l = \frac{u_i}{c^2} (s_{kl} u_l)^2, \quad (17)$$

unabhängig von den Feldstärken, oder auch mit Benutzung von (4), symmetrischer geschrieben,

$$(u_j s_{ki} - u_i s_{kj}) u_j u_l s_{kl} = 0. \quad (17')$$

Da diese Bedingungen mit dem Ansatz (11) immer erfüllt werden können (eine noch allgemeinere Möglichkeit siehe weiter unten), sind sie nicht, wie die meisten „holonomen“, Einschränkungen, die die Gültigkeit der freien Bewegungsgleichungen aufheben und „Zwangskräfte“ erzeugen, sondern einfach partikuläre Integrale und nur Einschränkungen der Anfangsbedingungen.

Zählen wir die Variablen und die Nebenbedingungen ab, so finden wir mit den Gleichungen (3), (7) und (9) drei Vektoren, also 12 Variable, und mit (4) und (10) zwei Nebenbedingungen, also 10 freie Anfangsbedingungen. Mit den Gleichungen (3), (12), (15) und (17) haben wir — mit Beachtung von (16) — zwei Vektoren und einen Flächentensor, also 14 Variable, und vier Nebenbedingungen, also wieder 10 unabhängige Koordinaten.

Man kann aus den letztgenannten Gleichungen auch die Ausgangsgleichung (6) leicht zurückgewinnen. Die Beziehung $u_i^2 = -c^2$, die der dabei zu benutzenden Gleichung (14) zugrunde liegt, folgt aus (17) durch Verjüngen mit u_i unter Beachtung von (16). Besonders einfach wird der Nachweis für den Fall, daß man die Strahlungskraft wieder *streicht*. Sie ist charakterisiert durch die Konstante a . Setzt man $a = 0$ in (12), so erhält man unter der Voraussetzung, daß $ds_{ik}/d\tau$ endlich bleibt (einer Voraussetzung, die man im Falle der Gleichung (6) natürlich entsprechend für $d^2 u_i/d\tau^2$ machen müßte):

$$s_{ik} = G_{ik}, \quad (18)$$

und aus (15) mit Rücksicht auf (14) unmittelbar

$$\frac{du_i}{d\tau} = - \frac{e}{mc} F_{ik} u_k.$$

Man muß dann noch nachrechnen, daß auch die Nebenbedingungen (17) durch (18) erfüllt werden; in der Tat genügt ihnen jeder Tensor der Form (13) mit antisymmetrischem F_{ik} .

Es ist also gelungen, die Bewegungsgleichungen des Elektrons unter Strahlungseinfluß in sehr einfacher Weise mit Hilfe eines *Tensors* zu formulieren. Dieser ist dabei die dynamische *Hauptvariable*, insofern, als nur in *seiner* Bewegungsgleichung die äußeren Kräfte (G_{ik}) eingehen; er selber tritt dann in der gewöhnlichen Bewegungsgleichung einfach an deren Stelle [vgl. (15)]. Da die kleine Größe a im Nenner auftritt, vermag seine Änderungsgeschwindigkeit sehr groß zu werden. Nun ist aber ein Tensor viel weniger eine Variable der Punkt- als der Festkörpermechanik. Man erkennt also bereits, daß die klassische Elektronentheorie, deren Boden wir bisher nirgends verlassen haben, formale Elemente einer Kreiseltheorie des Elektrons enthält, ohne daß dabei irgendwie von einer wirklichen Rotation die Rede wäre.

Die oben in Aussicht genommene Zerlegung von s_{ik} liefert nun allerdings keine kanonisch konjugierten Variablen. Man kann aber bereits die Gleichungen so, wie sie dastehen, in Analogie setzen zu den Bewegungsgleichungen von drei ebenfalls nicht kanonischen Variablen der Diracschen Theorie. Da man quantenmechanisch nicht nach der Eigenzeit differenzieren kann [es gibt keine Weltlinie!¹⁾], rechnen wir zunächst durch Multiplikation aller Differentialgleichungen mit $d\tau/dt = ic/u_4$ auf Differentiation nach der Zeit t um. Dabei wird

$$u_i \frac{d\tau}{dt} = \frac{dx_i}{dt} \frac{d\tau}{dt} = \frac{dx_i}{dt} = v_i$$

für $i = 1, 2, 3$ gleich der gewöhnlichen Geschwindigkeit und für $i = 4$ gleich ic . Es gilt also

$$\left. \begin{aligned} \frac{ds_{ik}}{dt} &= \frac{3ic^2}{2a} u_4^{-1} (s_{ik} - G_{ik}), \\ \frac{dx_i}{dt} &= v_i, \quad \frac{du_i}{dt} = - \frac{e}{mc} s_{ik} v_k. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

§ 4. *Vergleich mit der Diracschen Theorie.* Wir möchten uns für diesen Vergleich auf die kräftefreie Diracsche Gleichung beschränken. Der allgemeine Fall wird zwar durch den üblichen Übergang von p_i zu $p_i + \frac{e}{c} A_i$

¹⁾ V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

im großen und ganzen erhalten, doch sind die Verhältnisse nicht einfach zu übersehen. Wir kommen kurz darauf zurück. Glücklicherweise ist die Diracsche Kinematik auch schon bei Abwesenheit äußerer Kräfte genügend entfaltet, um die nötigen Vergleichsmöglichkeiten zu bieten¹⁾. Die Hamilton-Funktion lautet hier bekanntlich

$$H = c \sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k + \varrho_3 m c^2. \quad (20)$$

Man erhält mit ihrer Hilfe die „Bewegungsgleichungen“ für die Matrixelemente der verschiedenen Operatoren oder auch, in einem von Schrödinger²⁾ angegebenen Sinne, der Operatoren selber, in der Form z. B.

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H x_i - x_i H) = c \alpha_i$$

$\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$. Diese Gleichung entspricht der zweiten Gleichung (19) und macht die $\alpha_1 c$, $\alpha_2 c$, $\alpha_3 c$ in wohlbekannter Weise zu den Operatoren der Geschwindigkeit \mathbf{v} . Zwischen der Vierergeschwindigkeit u_i und dem Impulse p_i besteht in der klassischen Theorie die Beziehung

$$m u_i = p_i + \frac{e}{c} A_i \quad (21)$$

(A_i = Vektorpotential). Sie liefert, wie Fock³⁾ gezeigt hat, auch in der Diracschen Theorie eine sinnvolle Definition der u_i und soll auch hier in der Form $u_i = p_i/m$ als solche angenommen werden. Dabei ist, ebenfalls nach Fock

$$p_4 = i \frac{H}{c} = i \left(\sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k + \varrho_3 m c \right). \quad (22)$$

Zu beachten ist, daß auch die α_k den Operator eines Vierervektors, der Strom-Ladungsdichte $\psi^* \alpha_1 \psi$, $\psi^* \alpha_2 \psi$, $\psi^* \alpha_3 \psi$, $i \psi^* \psi$ darstellen, aber nicht mit den u_i zu identifizieren sind.

Die Hauptaufgabe ist nun die Auffindung des Operators für s_{ik} . Wir werden ihn natürlich der Gleichung (11) nachzubilden versuchen und benötigen dazu das Diracsche Analogon zu b_i . Um die Differentiation nach der Eigenzeit zu umgehen, wollen wir b_i einfach durch die algebraische Eigenschaft des Senkrechtstehens auf u_i charakterisieren. Wir können nun die Diracsche Gleichung (20) gemäß (22) auch als

$$\sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k + \alpha_4 p_4 + \varrho_4 m c = 0$$

¹⁾ Die vollständige Integration der Bewegungsgleichungen der α und ϱ findet man bei V. Fock, ZS. f. Phys. **68**, 522, 1931. — ²⁾ E. Schrödinger, Berl. Akad. Ber. (Phys.-math. Kl.) 1930, S. 418, Nr. 14. — ³⁾ V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

lesen ($\alpha_4 = i$), und dies läßt sich wiederum als

$$\sum_{i=1}^4 \left(\alpha_i - \frac{e_3 p_i}{m c} \right) \frac{p_i}{m} = 0 \quad (23)$$

auffassen; denn es ist nach bekannten Regeln $p_4^2 = -(p^2 + m^2 c^2)$, wodurch in Verbindung mit der vorangehenden Gleichung (23) bewiesen wird. Der Operator ist $\alpha_i - e_3 p_i/mc$ ist also zu p_i/m und damit in unserem Falle zu u_i „orthogonal“, und wir können versuchen, ihn nach Multiplikation mit einer noch zu bestimmenden Konstanten λ mit b_i zu identifizieren:

$$b_i = \lambda \left(\alpha_i - e_3 \frac{p_i}{m c} \right). \quad (24)$$

Bilden wir hiermit die dem Tensor (11) entsprechende Größe

$$s_{ik} = \frac{m}{e c} \lambda \left\{ \left(\alpha_i - e_3 \frac{p_i}{m c} \right) \frac{p_k}{m} - \left(\alpha_k - e_3 \frac{p_k}{m c} \right) \frac{p_i}{m} \right\},$$

so erhalten wir wegen der Vertauschbarkeit aller p_i

$$s_{ik} = \frac{\lambda}{e c} (\alpha_i p_k - \alpha_k p_i). \quad (25)$$

Da sich die p_k in ihrer Einwirkung auf eine ψ -Funktion wie die kovarianten Operatoren $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}$ transformieren, bilden die $\psi^* s_{ik} \psi$ die Komponenten eines Tensors. Wir bilden nun die Bewegungsgleichung für s_{ik} , zunächst etwa für s_{23} :

$$\dot{s}_{23} = \frac{i}{\hbar} (H s_{23} - s_{23} H).$$

Man findet mit (20), indem man erst den „Antikommutator“ ausrechnet, wegen $\alpha_k e_3 + e_3 \alpha_k = 0$ (für $k = 1, 2, 3$)

$$H s_{23} + s_{23} H = \frac{\lambda}{e} \left\{ \sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k \cdot (\alpha_2 p_3 - \alpha_3 p_2) + (\alpha_2 p_3 - \alpha_3 p_2) \cdot \sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k \right\},$$

ferner mit $\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_1 = 0$ usw., $\alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha_3^2 = 1$:

$$H s_{23} + s_{23} H = 0^1),$$

also

$$H s_{23} - s_{23} H = -2 H s_{23}$$

oder endlich

$$\frac{d s_{23}}{d t} = -\frac{2 i}{\hbar} H s_{23}. \quad (26)$$

¹⁾ Diese Gleichung und entsprechend Gleichung (26) usw. ist an sich für s_{ik} nicht kennzeichnend. Ihr genügt vielmehr, wie aus dem weiter unten Folgenden hervorgeht, der „ungerade“ Anteil jedes beliebigen Operators, sofern dieser mit den p_k vertauschbar ist, also nur von den Koordinaten nicht abhängt. Man kann aber nicht etwa beliebige Tensoroperatoren erzeugen, die der Gleichung (26) genügen, denn die Bildung des ungeraden Anteils zerstört den Tensorcharakter. Das später Folgende ist gerade ein Beispiel dafür.

Ganz dieselbe Gleichung erhält man auch nach einer etwas längeren, aber ganz ähnlichen Rechnung für s_{14} , sie gilt also für alle Tensorkomponenten. Wie man sieht, besteht tatsächlich eine erstaunliche Ähnlichkeit dieser Gleichung mit der klassischen Gleichung (19) für den kräftefreien Fall ($G_{ik} = 0$). Um den Vergleich genauer zu ziehen, müssen wir noch mit u_4 erweitern. Nun ist

$$u_4 = \frac{p_4}{m} = i \frac{H}{m c},$$

also

$$\begin{aligned} \frac{d s_{ik}}{d t} &= -\frac{2 i}{\hbar} u_4^{-1} u_4 H s_{ik} \\ &= \frac{2}{m \hbar c} u_4^{-1} H^2 s_{ik} \\ &= \frac{2 m c^3}{\hbar} u_4^{-1} \left[1 + \left(\frac{p}{m c} \right)^2 \right] s_{ik}. \end{aligned} \quad (27)$$

Vergleicht man dies Resultat mit der klassischen Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{d s_{ik}}{d t} &= \frac{3 i c^2}{2 a} u_4^{-1} s_{ik} \\ &= \frac{3 i m c^4}{2 e^2} u_4^{-1} s_{ik}, \end{aligned} \quad (27')$$

so findet man Übereinstimmung mit folgenden Einschränkungen:

1. Die Konstanten unterscheiden sich im Betrage um einen Faktor

$$\frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{100};$$

die klassische ist die größere; das Verhältnis ist bis auf $\frac{4}{3}$ die Feinstrukturkonstante.

2. Da u_4 rein imaginär ist, ist die klassische Konstante reell, die quantentheoretische rein imaginär.

3. Die Analogie besteht im übrigen bis auf Glieder mit v^2/c^2 . Bevor wir zur Betrachtung der letzten Gleichung (19) übergehen, wollen wir die quantentheoretischen s_{ik} noch genauer untersuchen.

§ 5. *Bedeutung und Erwartungswerte der s_{ik} .* Man kann die durch (25) gegebenen s_{ik} auch folgendermaßen schreiben:

$$\left. \begin{aligned} s_{14} &= \lambda \frac{m}{e} \left(i \alpha_1 \varrho_3 + \frac{1}{m c} (\sigma_2 p_3 - \sigma_3 p_2) \right), \\ s_{23} &= \lambda \frac{m}{e} \left(-i \sigma_1 \varrho_3 + \frac{1}{m c} (\sigma_1 p_4 - \sigma_4 p_1) \right). \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Unter $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sind die Diracschen Operatoren des Spins, unter σ_4 der Operator $i\rho_1$ zu verstehen. Die Übereinstimmung von (28) und (25) ist mit Benutzung von (22) und bekannten Beziehungen zwischen den Diracschen Operatoren ($\alpha_1 = \rho_1\sigma_1$, $\sigma_1\sigma_2 = i\sigma_3$ usw.) unschwer nachzurechnen. Die Größen $\psi^*\sigma_1\psi$, $\psi^*\sigma_2\psi$, $\psi^*\sigma_3\psi$, $i\psi^*\rho_1\psi$ transformieren sich wieder als Vierervektor; die beiden Terme, in die die s_{ik} zerfallen, bilden also jeder für sich Tensoroperatoren. Die ersten Glieder haben eine einfache Bedeutung. Sie sind nämlich, unter Vorbehalt einer geeigneten Bestimmung von λ , die Operatoren der elektrischen und magnetischen Polarisation des Diracschen Elektrons¹⁾. Um auch über die Bedeutung der anderen Glieder eine Vorstellung zu bekommen, berechnen wir einmal die Erwartungswerte der s_{ik} (das sind die Diagonalelemente der Matrizen $\int \psi^* s_{ik} \psi dx dy dz$) bzw. zunächst die Dichtefunktion $\psi^* s_{ik} \psi$. Man könnte zwar das wesentliche Resultat dieser Rechnung, wie bereits angemerkt, unter Berufung auf bekannte Überlegungen schon aus (26) schließen, doch möchten wir der Deutlichkeit halber die Matrix der s_{ik} einmal vollständig angeben. Die ψ -Funktionen des freien Elektrons haben bekanntlich die Form

$$\psi = u(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)}. \quad (29)$$

Die $u(\mathbf{p})$ haben erstens vier Komponenten $u_\mu(\mathbf{p})$, mit denen sie in der Form

$$u^* s_{ik} u = \sum_{\mu\nu} u_\mu^* (s_{ik})_{\mu\nu} u_\nu$$

verknüpft werden, und solcher Quadrupel gibt es nochmals vier, nämlich je zwei für positive und negative Energie mit jeweils paralleler und antiparalleler Stellung des Spins zu einer ausgezeichneten Raumrichtung. Die u bilden also eine quadratische Matrix $u_{\mu m}$ mit $m = 1, 2$ für $E > 0$ und $m = 3, 4$ für $E < 0$. Man kann sie durch die ebenfalls vierzeiligen α - und ρ -Matrizen ausdrücken²⁾. Wählt man diese so, daß ρ_3 die übliche Form (wie in Diracs Buch) hat, also insbesondere diagonal wird, so wird

$$u_{\mu m} = \Gamma \left\{ \left(\frac{E}{c} + mc \right) \rho_3 + \sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k \right\}_{\mu m} \quad (30)$$

(Γ = Normierungsfaktor). Die Diracsche Gleichung schreibt sich jetzt

$$Hu = Eu\rho_3. \quad (31)$$

¹⁾ W. Gordon, ZS. f. Phys. **50**, 630, 1928. Zu beachten ist, daß, wenn s_{ik} einer Feldstärke entspricht, $\psi^* s_{ik} \psi$ die Dimension einer Felddichte bekommt, also von der Gordonschen Polarisation um einen Faktor von der Dimension cm^3 verschieden ist. Die hiermit zusammenhängenden Fragen treten aber erst bei Einbeziehung äußerer Kräfte auf. — ²⁾ W. Wessel, ZS. f. Phys. **72**, 68, 1931. Hier gegen l. c. noch etwas vereinfacht.

Die $u_{\mu m}^* (s_{ik})_{\mu\nu} u_{\nu n}$ kann man nun $u_{m\mu}^\dagger (s_{ik})_{\mu\nu} u_{\nu n}$ schreiben, wobei u^\dagger die konjugierte und transponierte Matrix ist. Die Erwartungswerte von s_{ik} sind dann einfach die Diagonalelemente $m = n$ von

$$\int \sum_{\mu\nu} \psi_{m\mu}^\dagger (s_{ik})_{\mu\nu} \psi_{\nu n} dx dy dz.$$

Wegen der Hermitezität von α und ϱ_3 ist $u^\dagger = u$. Die Normierung (auf die Volumeneinheit bezogen) verlangt $u^\dagger u = 1$; das gibt

$$\Gamma = \left[2 \frac{E}{c} \left(\frac{E}{c} + mc \right) \right]^{-1/2}. \quad (32)$$

Hiermit findet man, am kürzesten unter Benutzung von (25), (22) und (31)

$$\begin{aligned} u^\dagger(\mathbf{p}) s_{14} u(\mathbf{p}) &= u^\dagger \frac{\lambda}{ec} (\alpha_1 p_4 - \alpha_4 p_1) u \\ &= i \frac{\lambda}{ec} u^\dagger \left(\alpha_1 \frac{E}{c} u \varrho_3 - p_1 u \right) \\ &= i \frac{\lambda}{ec} \left(\frac{E}{c} u^\dagger (-u \alpha_1 + 2 \Gamma p_1) \varrho_3 - p_1 \right) \\ &= i \frac{\lambda}{ec} \left(-\frac{E}{c} \alpha_1 + p_1 \sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k / \left(\frac{E}{c} + mc \right) \right) \varrho_3. \end{aligned} \quad (33)$$

Nun sind in der vorausgesetzten Darstellung, in der ϱ_3 diagonal ist, alle α von der Form

$$\alpha = \begin{vmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{vmatrix}, \quad (34)$$

wobei die σ zweizeilige (Paulische) Untermatrizen sind. Es verschwinden also, da in (33) nur die α , mit der Diagonalmatrix ϱ_3 multipliziert, auftreten, von $\sum_{\mu\nu} u_{m\mu}^\dagger (s_{14})_{\mu\nu} u_{\nu n}$ sämtliche Diagonalelemente, d. h. es verschwinden die Erwartungswerte von s_{14} für positive und negative Energie, mit Einschluß der Elemente, die Übergängen zwischen Zuständen mit gleicher Energie, aber entgegengesetzter Richtung des Spins entsprechen (z. B. $m = 1, n = 2$). Dieselbe Rechnung, für s_{23} ausgeführt, ergibt

$$\begin{aligned} u^\dagger(\mathbf{p}) s_{23} u(\mathbf{p}) &= u^\dagger \frac{\lambda}{ec} (\alpha_2 p_3 - \alpha_3 p_2) u \\ &= -\frac{\lambda}{ec} (\alpha_2 p_3 - \alpha_3 p_2), \end{aligned} \quad (33')$$

also hinsichtlich der Erwartungswerte ganz dasselbe Resultat wie für s_{14} . Für ein gleichförmig mit dem Impulse \mathbf{p} bewegtes Elektron verschwinden also überhaupt alle Erwartungswerte von s_{ik} .

Da auch alle Übergänge von positiver zu positiver und von negativer zu negativer Energie verschwinden — vgl. (40) weiter unten — ist s_{ik}

ein *rein ungerader* Operator im Schrödingerschen Sinne. Es ist nahe-liegend und führt bis zu einem gewissen Grade zu seiner Kennzeichnung, ihn einmal mit dem ungeraden Anteil des Polarisationsoperators zu ver-gleichen, der nach (28) seinen ersten Teil ausmacht. Man berechnet nach Pauli¹⁾ diesen Anteil $U(D)$ für einen beliebigen Operator D so:

$$U(D) = \frac{1}{2} (D - ADA),$$

wobei

$$A = \frac{\sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k + \varrho_3 m c}{\sqrt{m^2 c^2 + p^2}} \quad (35)$$

ist. Wir führen diese Rechnung für die ersten Glieder in (28) aus. Es ergibt sich zunächst

$$\left. \begin{aligned} A i \alpha_1 \varrho_3 + i \alpha_1 \varrho_3 A &= \frac{2}{\sqrt{-}} (p_2 \sigma_3 - p_3 \sigma_2) \varrho_3, \\ A i \sigma_1 \varrho_3 + i \sigma_1 \varrho_3 A &= \frac{2}{\sqrt{-}} ((p_2 \alpha_3 - p_3 \alpha_2) \varrho_3 + i m c \sigma_1) \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

und damit wegen $A^2 = 1$:

$$U(i \alpha_1 \varrho_3) = i \alpha_1 \varrho_3 - \frac{1}{\sqrt{-}} (p_2 \sigma_3 - p_3 \sigma_2) \varrho_3 A. \quad (37)$$

Beachtet man, daß

$$\begin{aligned} A &= \varrho_3 + \text{Glieder mit } p/mc, \\ \sqrt{-} &= mc + \text{Glieder mit } p^2/mc \end{aligned} \quad (38)$$

und $(\varrho_3)^2 = 1$ ist, so erkennt man, daß (37) mit der Klammer in (28) *bis auf Glieder mit p^2 übereinstimmt*. Der Operator s_{ik} stellt also in seinen (i 4)-Komponenten ($i = 1, 2, 3$) wenigstens für *kleine Geschwindigkeiten* einfach den ungeraden Anteil der Polarisation des Diracschen Elektrons dar.

Diese Übereinstimmung beschränkt sich allerdings auf die genannten Komponenten; für die anderen erhält man z. B. nach (36)

$$U(-i \sigma_1 \varrho_3) = \frac{1}{mc} \sigma_4 p_1 + \dots \quad (38')$$

Wir hielten diese kleine Rechnung dennoch für mitteilenswert, weil es recht befriedigend schien, daß man den wichtigen Tensor wenigstens teil-weise so einfach charakterisieren kann. Eine *vollständige* Übereinstimmung konnte nicht erwartet werden, da ja, wie auch schon angemerkt, die Bildung des ungeraden Anteils den Tensorcharakter nicht erhält.

¹⁾ W. Pauli jr., Handb. d. Phys. XXIV/1, 2. Aufl., Kap. 2 B, Ziff. 2. Berlin 1933.

Die Tatsache, daß die Erwartungswerte der s_{ik} für gleichförmige Bewegung verschwinden, entspricht nun gerade dem Umstande, daß bei konstanter Energie $s_{ik} = 0$ die einzige Lösung der kräftefreien klassischen Gleichungen (19) ist. In diesem Falle ($F_{ik} = 0$, $s_{ik} = 0$) stimmen auch die noch fehlenden letzten Gleichungen (19)

$$\frac{d u_i}{d t} = - \frac{e}{m c} s_{ik} v_k \quad (39')$$

mit den quantentheoretischen¹⁾

$$\frac{d u_i}{d t} = - \frac{e}{m c} F_{ik} c \alpha_k \quad (39)$$

trivialerweise überein.

In dieser Vollkommenheit besteht die Analogie allerdings nur im Falle der gleichförmigen Bewegung. Beim Hinzutreten äußerer Kräfte werden natürlich die klassischen s_{ik} außer den Feldstärken noch Zusatzglieder annehmen, für die das quantentheoretische Gegenstück in (39) fehlt. Wir betonten schon in der Einleitung, daß das erwartet werden muß, weil der Spin der Reaktionskraft sicher nicht *vollständig* äquivalent ist. So liefert die Diracsche Gleichung ein diskontinuierliches Termspektrum, während es aus Gründen der natürlichen Linienbreite kontinuierlich sein müßte usw. Diese und die verwandten Erscheinungen werden ja erst durch die Quantenelektrodynamik beschrieben. Ich halte die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, durch eine entsprechende Erweiterung der Diracschen Theorie den Strahlungseinfluß *vollständig* mitzuumfassen und wenigstens das Einelektronenproblem in demselben Umfange wie in der klassischen Theorie ohne Heranziehung der Theorie der Felder zu behandeln; doch habe ich diesen Gedanken noch nicht weiter verfolgt.

Auf der anderen Seite haben die quantentheoretischen s_{ik} schon im kräftefreien Falle nicht bloß Erwartungswerte, sondern auch *Übergangselemente*, die scheinbar kein Gegenstück in der *klassischen* Theorie haben. Man erhält für die vollständige Matrix s_{ik} :

$$\begin{aligned} (s_{ik})_{\mathbf{p} \mathbf{p}'} &= \int \psi_{\mathbf{p}}^* s_{ik} \psi_{\mathbf{p}'} d x d y d z, \\ &= \int u^\dagger(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} s_{ik} e^{-\frac{i}{\hbar}(E't - \mathbf{p}' \cdot \mathbf{r})} u(\mathbf{p}') d x d y d z, \\ &= h^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') u^\dagger(\mathbf{p}) s_{ik} u(\mathbf{p}') e^{\frac{i}{\hbar}(E - E')t}, \end{aligned} \quad (40)$$

d. h. es verschwinden zwar alle Elemente mit $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}'$, $|E| \neq |E'|$, entsprechend dem Verschwinden aller Fourier-Komponenten der klassischen

¹⁾ V. Fock, a. a. O.

Bewegung mit konstanter Energie, doch bleiben noch die Übergänge nach negativer Energie, die nach (33) und (33') nichtverschwindende Elemente haben.

Es scheint uns nun recht interessant, daß auch die klassischen Gleichungen bei Abwesenheit äußerer Kräfte eine nichtverschwindende Lösung s_{ik} haben, die sich mit den Übergängen nach negativer Energie in Verbindung bringen läßt. Bevor wir sie ausrechnen, seien noch zwei Bemerkungen zu dem Vorangehenden angefügt.

Zunächst kann man versuchen, die *quantentheoretischen* s_{ik} für äußere Kräfte nach dem Muster von (25) zu bilden. Wenn man für diesen Fall statt (24) ansetzt

$$b_i = \lambda \left(\alpha_i - \varrho_3 \frac{p_i + \frac{e}{c} A_i}{m c} \right), \quad (24^*)$$

so erhält man statt (25)

$$s_{ik} = \frac{\lambda}{e c} \left\{ \alpha_i \left(p_k + \frac{e}{c} A_k \right) - \alpha_k \left(p_i + \frac{e}{c} A_i \right) \right\} + \lambda \frac{i \hbar}{m c^3} \varrho_3 F_{ik}. \quad (25^*)$$

Die *Feldstärken* F_{ik} treten also in der zu erwartenden Weise auf, und zwar als eine Folge der Vertauschungsrelationen. Für die übrigen Glieder besteht aber hier entsprechend dem oben fehlenden quantentheoretischen kein klassisches Analogon. Übrigens ist die Beschleunigung (24*) nicht *exakt* orthogonal zu der Geschwindigkeit (21). — Ferner haben wir uns mit den *Nebenbedingungen* (17) noch gar nicht befaßt. Da sie die Natur von Anfangsbedingungen haben, ist sehr schwer zu sagen, ob und wie sie etwa in der Quantenmechanik auftreten mögen. Es sei hier nur daran erinnert, daß auch die vier Diracschen Grundoperatoren $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \varrho_3$ (man kann aus ihnen alle übrigen bilden) Nebenbedingungen, nämlich $(\alpha_1)^2 = (\alpha_2)^2 = (\alpha_3)^2 = (\varrho_3)^2 = 1$ genügen, die auch die Natur von partikulären Integralen haben¹⁾.

§ 6. *Lösungen der klassischen Gleichungen mit $s_{ik} \neq 0$ im kräftefreien Falle.* Zur Integration gehen wir der zu berücksichtigenden Nebenbedingungen halber am besten von den ursprünglich vorgelegten Gleichungen (6) und (5) aus. Dem Falle $s_{ik} \neq 0$ entspricht dann $du_i/d\tau \neq 0$. Wir setzen $F_{ik} = 0$ und haben dann

$$\frac{du_i}{d\tau} = \varepsilon \left(\frac{d^2 u_i}{d\tau^2} - \frac{u_i}{c^2} \left(\frac{du_k}{d\tau} \right)^2 \right). \quad (41)$$

¹⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 351, 1928.

Dabei wurde die kleine Konstante $2e^2/3mc^3$ mit ε bezeichnet. Es ist

$$\varepsilon = 0,628 \cdot 10^{-23} \text{ sec.} \quad (42)$$

Wir multiplizieren (41) mit $du_i/d\tau$ und verjüngen. Es ergibt sich wegen $u_i du_i/d\tau = 0$:

$$\left(\frac{du_i}{d\tau}\right)^2 = \varepsilon \frac{du_i}{d\tau} \frac{d^2 u_i}{d\tau^2} = \frac{\varepsilon}{2} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{du_i}{d\tau}\right)^2,$$

und das erste Integral lautet:

$$\left(\frac{du_i}{d\tau}\right)^2 = b^2 e^{\frac{2}{\varepsilon} \tau}. \quad (43)$$

Die Konstante b^2 ist wesentlich positiv, da die Beschleunigung ein raumartiger Vektor ist. Durch Einsetzen von (43) in (41) ergibt sich

$$\frac{d^2 u_i}{d\tau^2} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{du_i}{d\tau} - \frac{b^2}{c^2} e^{\frac{2}{\varepsilon} \tau} u_i = 0.$$

Wir führen als neue Variable

$$\varrho = e^{\frac{\tau}{\varepsilon}} \quad (44)$$

ein und haben dann einfach

$$\frac{d^2 u_i}{d\varrho^2} = \left(\frac{\varepsilon b^2}{c}\right) u_i$$

mit der Lösung

$$u_i = A_i \mathfrak{Cof} \frac{\varepsilon b}{c} \varrho + B_i \mathfrak{Sin} \frac{\varepsilon b}{c} \varrho. \quad (45)$$

Die Bedingung (4) verlangt

$$A_i^2 = -c^2 \quad B_i^2 = c^2 \quad A_i B_i = 0. \quad (46)$$

Wir wollen etwa die Bewegung in der x -Richtung betrachten, setzen also $A_2 = A_3 = B_2 = B_3 = 0$ und erfüllen die Bedingungen (46), indem wir

$$\begin{aligned} A_1 &= c \mathfrak{Sin} \varphi & B_1 &= c \mathfrak{Cof} \varphi \\ A_4 &= ic \mathfrak{Cof} \varphi & B_4 &= ic \mathfrak{Sin} \varphi \end{aligned} \quad (47)$$

setzen ($\varphi = \text{const}$). Hiermit wird

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{dx}{d\tau} = c \mathfrak{Sin} \left(\frac{\varepsilon b}{c} \varrho + \varphi \right) & \frac{dx}{dt} &= c \mathfrak{Tang} \left(\frac{\varepsilon b}{c} \varrho + \varphi \right). \\ u_4 &= ic \frac{dt}{d\tau} = ic \mathfrak{Cof} \left(\frac{\varepsilon b}{c} \varrho + \varphi \right) \end{aligned} \quad (48)$$

Läuft τ von $-\infty$ bis $+\infty$, so läuft ϱ nach (44) von Null bis Unendlich. Wir haben für große negative τ

$$\frac{dx}{dt} = c \mathfrak{Tang} \varphi. \quad (49)$$

d. h. gleichförmige Bewegung mit einer durch φ bestimmten Geschwindigkeit, für große positive τ dagegen

$$\frac{dx}{dt} = c, \quad (49')$$

d. h. gleichförmige Bewegung mit Lichtgeschwindigkeit. Für die ganze Bewegung findet man durch Elimination von τ nach einer leichten Rechnung (mit $\varphi = 0$)

$$t = \frac{\varepsilon}{2} \left[Ei \left(\text{Ar Tang } \frac{v}{c} \right) + Ei \left(- \text{Ar Tang } \frac{v}{c} \right) \right] + \text{const.} \quad (50)$$

E_i bedeutet den Integrallogarithmus, v die Geschwindigkeit dx/dt . Die Integrationskonstante b ist bei der Elimination von τ mit herausgefallen. Die nebenstehende Figur stellt v/c als Funktion der Zeit in Einheiten ε dar. Wie man sieht, findet der Übergang von Ruhe auf Lichtgeschwindigkeit so gut wie ganz in einem Zeitraum von etwa $8\varepsilon \simeq \frac{1}{2} \cdot 10^{-22}$ sec statt. Das Elektron „springt“ gleichsam auf Lichtgeschwindigkeit.

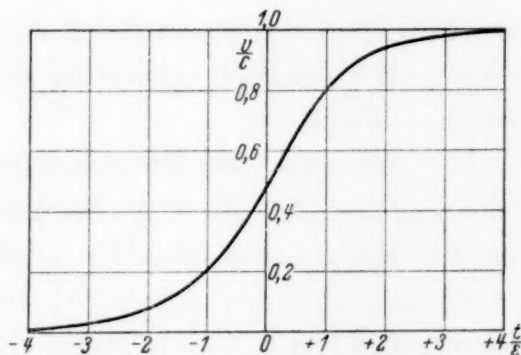


Fig. 1.

Diese Lösung ist formal streng. Sie ist auch mit der ersten der beiden Voraussetzungen, unter denen die Formel (5) gilt (vgl. § 2), praktisch im Einklang, da die Beschleunigung vor und hinter der Übergangsstelle sehr schnell gegen Null geht. Allerdings wird an dieser Stelle selbst die zweite Bedingung [vgl. Formel (63b) bei Abraham, l. c.] verletzt, wenigstens wenn man den üblichen Wert (8) für die Ausdehnung des Elektrons annimmt. Außerdem wird natürlich mit der Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit die kinetische Energie unendlich; zugleich wächst auch die Polarisation — wenn wir den Tensor s_{ik} auch hier einmal so nennen dürfen — langsam über alle Grenzen. Man findet nach (11) und (48) als einzige nichtverschwindende Komponente [vgl. auch (12')]

$$s_{14} = i \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{m^2 c^4}{e^3} \text{Ar Tang } \frac{v}{c}. \quad (51)$$

Die Bewegung ist also nur etwa bis zu der kritischen Stelle physikalisch denkbar.

Bis vor kurzem hätte man diesem Bewegungstyp sicherlich überhaupt keine physikalische Bedeutung beigelegt, und er scheint daher auch unbeachtet geblieben zu sein. Die jüngsten Erfahrungen über das Verschwinden der positiven Elektronen haben es aber sehr wahrscheinlich gemacht, daß es ähnliche Vorgänge in der Natur wirklich gibt. Man soll sich dieses Verschwinden bekanntlich so vorstellen, daß dabei ein gewöhnliches Elektron in einen Zustand negativer Energie übergeht. Die Quantenelektrodynamik erfordert dabei¹⁾ aus Gründen der Impulserhaltung, daß es sich zunächst unter Emission eines Lichtquants — also ebenfalls unter formaler Verletzung des Energiesatzes! — spontan in Bewegung setzt, um erst in einer zweiten Phase mit Emission eines weiteren Quants wieder in Ruhe zu kommen. Die Ähnlichkeit dieser Vorgänge mit (50) in kinematischer Hinsicht ist augenscheinlich, und wenn man bedenkt, daß dieser Bewegungsvorgang als zeitveränderliche Lösung von (19) den *Übergangselementen* von (40) entspricht, so erscheint der Gedanke kaum abweisbar, daß hier wirklich ein klassisches Gegenstück auch zu den *Übergängen* nach negativer Energie vorliegt.

Wir sind uns, von den formalen abgesehen, gewisser grundsätzlicher Bedenken, die man dieser Auffassung entgegenhalten kann, wohl bewußt. Man legt damit den quantentheoretischen Übergangsphasen vielleicht mehr Realität bei, als ihnen physikalisch zukommt. Der vorstehende Deutungsversuch möge hier nur Platz finden als naheliegender Kommentar zu einem Bewegungstyp, der wohl in jedem Falle Erwähnung verdiente. Die *Übergänge* nach negativer Energie sind ja vom Spin unabhängig und der eben behandelte Prozeß entspräche in jedem Falle einem rein quantenelektrodynamischen Vorgang.

¹⁾ Siehe z. B. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 939, 1930.

PHYSICS

CHAPTER I

MECHANICS

SECTION I

STATICS

CHAPTER II

DYNAMICS

SECTION II

ACOUSTICS